



TITLE:

磁性体の分光学的研究 : CsCrミヨウ  
バンとDyCrO<sub>3</sub>の吸収線(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

上坂, 保太郎

---

CITATION:

上坂, 保太郎. 磁性体の分光学的研究 : CsCrミヨウバンとDyCrO<sub>3</sub>の吸収線. 京都大学, 1972, 理学博士

ISSUE DATE:

1972-07-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k1230>

RIGHT:

学位論文

磁性体の分光学的研究

—  $\text{CsCrミョウバン}$  と  $\text{DyCrO}_3$  の吸収線 —

上坂保太郎

# 学 位 論 文

磁性体の分光学的研究

—CsCrミョウバンと  $\text{DyCrO}_3$  の吸収線—

上 坂 保 太 郎

# 目 次

序	1
§ 1 $\text{CsCrMnO}_4$	4
1.1 緒論	4
1.2 結晶構造	7
1.3 実験方法	11
1.4 実験結果	14
1.5 解析をうけに討論	15
1.5.1 遷移の性格と振動子強度	15
1.5.2 R線の励起状態	19
§ 2 $\text{DyCrO}_3$	34
2.1 緒論	34
2.2 結晶構造と磁気的性質	36
2.3 実験方法	39
2.4 $\text{Dy}^{3+}$ イオンの吸収線	41
2.5 $\text{Cr}^{3+}$ イオンの吸収線(理論)	44
2.5.1 励起子 ( $H_0 = 0$ )	45
2.5.2 励起子 ( $H_0 \neq 0$ )	57
2.6 $\text{Cr}^{3+}$ イオンの吸収線(実験)	60

## 2.7 $\text{Cr}^{3+}$ イオンの吸収線 (解析

をうびに討論)

65

2.7.1  $H_0 = 0$

65

2.7.2  $H_0 \neq 0$

70

§ 3 まとめ

86

## 序

化合物磁性体は、一般に可視部に線中数  $\text{cm}^{-1}$  の吸収線を示す。この吸収線の研究は約 40 年前から始まったが、理論的にも実験的にも広く行なわれるようになったのは約 20 年前からである。1954 年 Tanabe と Sugano は強結晶場近似法の立場から、立方対称場に存在する鉄族 d イオンのエネルギー準位を求めた<sup>1)2)</sup>。また、Orgel は同じ問題を弱結晶場近似法の立場から解いた<sup>3)</sup>。立方対称場よりも低い対称場に鉄族 d イオンが存在する場合の取り扱いかいに関しては、Tanabe および Kamimura の有効ハミルトニアンの方法がある<sup>4)</sup>。Sugano と Tsujikawa はルビー ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) の赤色部の尖鋭な吸収線 (R 線) のゼーマン効果の精密な測定を行ない<sup>5)</sup>、Sugano と Tanabe はこの結果を Tanabe-Kamimura の理論を用いて解析することに成功した<sup>6)</sup>。その後、ルビーによるレーザー発振に刺激されて、磁性イオンを不純物として含む吸収線の研究が盛んに行なわれ

た。

一方、非磁性イオンにより希釈されている常磁性体の吸収線の研究は、結晶中の不純物磁性イオンの吸収線の研究に比して数が少なく、理論的解析が成功しているものもほとんどない。この理由としては、常磁性体の吸収線の中、形、あるいは強度等に対して、磁気イオン間相互作用が影響を及ぼしているためではないかと考えられる。

1965年の $MnF_2$ における磁気量子と励起子との同時励起による光吸収の発見<sup>7)</sup>以後、磁氣的秩序状態にある化合物磁性体の光吸収スペクトルは急激に盛んになってきた。これは、磁氣的秩序状態にある化合物の吸収スペクトルから、磁気量子や励起子等の性質をあきらかに出来ることが認識されたためである。とくに、 $Cr_2O_3$ <sup>8)</sup> や  $YCrO_3$ <sup>9)10)</sup>,  $HoCrO_3$ <sup>10)</sup>,  $ErCrO_3$ <sup>10)</sup> の吸収線の研究からは、単位胞内の $Cr^{3+}$ イオン間のエネルギー伝達の大さが求められている。後にのべるように、磁性イオン間のエネル

ギ一伝達の大きさは、磁性イオンのスピン配列と関連しており、非常に興味のある問題であると思われる。

筆者は、磁性イオン間相互作用を考慮に入れない Tanabe - Kamimura の理論が常磁性体の吸収線の吸収強度をどの程度説明出来るかをあきらかにすることを目的として、セシウムクロムミョウバン  $\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (以後  $\text{CsCr}$  ミョウバンと略称する) ( $T_N \sim 10^{-2}\text{K}$ ) の赤色部の尖鋭な吸収線 (R 線) のゼーマン効果の研究を行なった。また、磁性イオン間相互作用の大きさを求め、光スペクトルから磁性イオンのスピン配列をあきらかにすることを目的として、反強磁性体ディスプロシウムオルソクロマイト  $\text{DyCrO}_3$  ( $T_N = 146\text{K}$ ) の赤色部の吸収線の研究を行なった。

1 で  $\text{CsCr}$  ミョウバンの R 線の研究を報告し、2 で  $\text{DyCrO}_3$  の吸収線の研究についてのべる。3 では、研究のまとめを行なう。



## § 1 CsCrミョウバン

### 1. 1 緒論

$\text{Cr}^{3+}$ イオンは三個のd電子を有し、次節で説明するように、 $\text{CsCrミョウバン}$ 中では八面体結晶場を受けている。図1・1に室温における $\text{CsCrミョウバン}$ の可視部吸収スペクトルを示す。図の縦軸は次式より定められた吸収係数、 $\alpha (\text{cm}^{-1})$ 、である。

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \alpha d \quad (1.1)$$

ここで、 $I$ 、 $I_0$ はそれぞれ透過光および入射光の強さをあらわし、 $d$ は結晶の厚さ ( $\text{cm}$ ) をあらわす。図中のR線およびB線 (青色部の吸収線) のエネルギー位置は、液体He温度におけるものである。

クロムミョウバンの示すR線のエネルギー位置について、結晶場を取り入れて最初に説明を与えたのは、FinkelsteinとVan Vleckである<sup>1)</sup>。その後、TanabeとSuganoは立方対称結晶場を受けている $\text{Cr}^{3+}$ イオンのエネルギー準

位の計算を行ない<sup>1)</sup>、クロムミョウバンの可視部吸収帯および可視部吸収線の同定を行なった<sup>2)</sup>。それによると、R線は基底状態 ${}^4A_2$ から励起状態 ${}^2E$ または ${}^2T_1$ への遷移によるものであり、図1・1に示した最大吸収位置 $17400\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は ${}^4A_2$ から ${}^4T_2$ への遷移、B線は ${}^4A_2$ から ${}^2T_2$ への遷移、また最大吸収位置 $24600\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は ${}^4A_2$ から ${}^4T_1$ への遷移にそれぞれ対応するものである。Jacquinot、Couture、およびTsujiikawaは数種類のクロムミョウバンのR線のセーマン効果をらびにその温度変化の実験を行ない、励起状態がスピン二重項であることを確かめた<sup>12)</sup>。

KrausとNuttingは低温におけるR線のエネルギー位置をらびに本数により、クロムミョウバンをつぎの三種類に分類した<sup>13)</sup>。(I) 約 $14800\text{ cm}^{-1}$ に二本のR線を示すもの、(II) 約 $14500\text{ cm}^{-1}$ に一本のR線を示すもの、(III) 約 $14800\text{ cm}^{-1}$ に三本以上のR線を示すもの。(III)に属するクロムミョウ

ウバンは、低温において相変態を起こしたものである。(I) および (II) に属するクロムミョウバンは、低温においても相変態を起こさないか、または急冷却により低温においても高温型が保たれたままのものである。(I) に属するタリウムクロムミョウバン、 $\text{TlCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の R 線に関しては、Koshizuka, Ban, および Tsujikawa が定常磁場とパルス強磁場を用いてゼーマン効果の研究を行ない、二本の R 線は励起状態<sup>14)</sup>が三回対称場とスピン軌道相互作用により二本に分裂しているために観測されるということをあきらかにした。(II) に属するクロムミョウバンの R 線の起因については、いままでに充分な研究は行なわれていない。

$\text{CsCr}$  ミョウバンは (II) に属し、 $14479.4\text{ cm}^{-1}$  に一本の R 線を示し、その高エネルギー側に一群のより巾広い吸収線群を示す。図 1・2 に  $\text{CsCr}$  ミョウバンの赤色部の吸収線群の写真を示す。R 線の短波長側にある吸収線群

については、本論文では取り扱かわない。(II)に属するクロムミョウバンがR線を一本しか示さないのは、三回対称場が(I)に属するクロムミョウバンに比して弱く、励起状態が分裂を起こしていないためか、または二本あるいはそれ以上に分裂したR線が線中等の原因により、一本を除き観測不能になっているためであるのかあきらかでない。この点にも興味を持ってCsCrミョウバンのR線の研究を行なった。

## 1・2 結晶構造

室温におけるX線回折によると、ミョウバンの結晶構造は立方晶系 $T_h-P_a$ なる空間群に属すること、単位格子は四分子(四個の $Cr^{3+}$ イオン)を含むこと、またミョウバンには三種類の結晶構造、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、があることが知られている。<sup>15)16)</sup>この三種類の結晶構造の違いは主に一価イオンの半径による。すなわち、 $\alpha$ 型ミョウバンは中位の大きさの半径

を有する一価イオンの場合にあらわれ、 $\beta$ 型ミョウバンは大きな半径の場合に、 $\gamma$ 型ミョウバンは $\text{Na}^+$ のような小さな半径の場合にあらわれる<sup>16)</sup>。

Klugは室温におけるX線回折の実験から、 $\text{CsCr}$ ミョウバンは $\beta$ 型ミョウバンに属し、格子定数は $25^\circ\text{C}$ で $12.378 \pm 0.001 \text{ \AA}$ であることをあきらかにした<sup>17)</sup>。Hausühlは種々のミョウバンの結晶定数、誘電定数、弾性定数、熱膨張係数等多くの物理定数を測定し、その解析から $\text{CsCr}$ ミョウバンが $\beta$ 型ミョウバンであることを確かめた<sup>18)</sup>。

ミョウバンによつては、Klugによる結果とHausühlによる結果が違っているものもある。表1・1に、クロムミョウバンを分光学的に分類した結果、およびKlugとHausühlにより求められた結晶構造を示した。Hausühlによる結果に従うと、分光学的分類法による(I)および(II)のクロムミョウバンは、それぞれ $\alpha$ 型、 $\beta$ 型ミョウバンに属し、スペ

クトルと結晶構造との対応関係が満たされることがわかる。Haussühlによる分類法は間接的ではあるが、多面的なデータから結晶構造の型を帰納したものであり、Klugの結果にくらべて、信頼度は低いと考えられる。

図1・3にCsCrミョウバンの結晶構造を示す。 $\text{Cr}^{3+}$ イオンは水分子により、正八面体的に取り囲まれており、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 八面体の $[100]$ 軸、 $[111]$ 軸、および $[110]$ 軸は、それぞれ、結晶の立方軸( $C_2$ 軸)、体対角線軸( $C_3$ 軸)、および面对角線方向( $C_4$ 方向)に一致している。これが $\beta$ 型ミョウバンの特徴である。四個の $\text{Cr}^{3+}$ イオンは単位格子の四本の体対角線上にあり、サイトの対称性は $C_{3i}$ である。

低温におけるミョウバンの結晶構造の解析は行われていない。しかし、Bleaneyは希釈されていないCsCrミョウバンの電子スピン共鳴吸収を室温から液体He温度まで温度変化しながら測定し、その共鳴吸収線は急激な温度

変化を起こさないこと、 $C_r^{3+}$ イオンの基底状態の量子化軸は、室温から液体He温度に到るまで、各 $C_r^{3+}$ イオンサイトの三回対称軸であること、また液体He温度における基底状態の初期分裂は $0.13 \text{ cm}^{-1}$ であること等をあきらかにした。<sup>19)</sup> 筆者は厚さの異なる数種類の結晶を用いて、液体He温度において、 $CsCr$ ミョウバンの十字ニコルによる観察を行なったが、複屈折を認めることは出来なかった。なお、光は $C_3$ 、 $C_2$ 、 $C_0$ の三方向に平行に入射させた。このことは、 $CsCr$ ミョウバンの結晶構造が液体He温度においても立方晶系に保たれていることを示している。以上のことから、筆者は、 $CsCr$ ミョウバンの低温における結晶構造は室温におけるものと同じであると考えて、1.5に示すような実験結果の解析を行なった。

つぎに外部磁場を印加した場合について触れる。 $C_r^{3+}$ イオンのサイトの対称性が $C_{3i}$ であり、三回対称軸が単位格子の体対角線軸と一致していることにより、外部磁場を印加した

場合、単位格子中の四個の  $C_r^{3+}$  イオンは一般に等価でなくなる。いま、外部磁場  $H_0$  と  $C_3$  軸とのなす角を  $\theta$  とする。 $H_0 \parallel C_2$  の場合には、四個の  $C_r^{3+}$  イオンは等価 ( $\cos \theta = \frac{1}{3}$ ) である。 $H_0 \parallel C_3$  の場合には、一個の  $C_r^{3+}$  イオンに対しては  $\cos \theta = 1$  となり、他の三個の  $C_r^{3+}$  イオンに対しては  $\cos \theta = \frac{1}{3}$  となる。 $H_0 \parallel C_4$  の場合には、二個の  $C_r^{3+}$  イオンに対して  $\cos \theta = 0$  となり、他の二個の  $C_r^{3+}$  イオンに対しては  $\cos \theta = \frac{\sqrt{2}}{3}$  となる。

### 1・3 実験手法

一次で  $2.6 \text{ \AA/mm}$  の逆分散をもつイーグル型回折格子分光器を一次と三次で使用し、最高磁場  $27 \text{ kOe}$  の電磁石を用いて、写真法によりゼーマン効果の研究を行なった。フィルムは Kodak の赤外フィルムを使用し、光源には  $500 \text{ W Xe}$  ランプを用いた。

図 1・4 に実験装置の略図を示し、つぎにその説明を行なう。光源を出た光をレンズ  $L_1$



で集光し試料  $S$  に入射させ、透過光を再びレンズ  $L_2$  で集光し分光器の入口スリット  $S'$  に入れた。光の偏光方向を外部磁場に対して垂直な光と平行な光との二種類に分けるために、ウォーラストンプリズム  $W$  を使用した。また回折光の強度を弱めないために、雲母板による  $\frac{\lambda}{2}$  波長板入を用いて、光の電気ベクトルが回折格子の溝に平行になるようにした。さらに測定波長よりも短波長の光を切断するために、入口スリットの前に赤色フィルターを置いた。入射光は常に外部磁場に対して垂直に入射させた。吸収線の波長測定は、Ne ランプの二本の発輝線 ( $6717.043 \text{ \AA}$ 、 $6929.468 \text{ \AA}$ ) を標準線とし、吸収線の位置をコンパレータで読みとることにより行なった。

ゼーマン効果の測定は外部磁場を結晶の三方向、 $C_3$ 、 $C_2$ 、 $C_0$ 、に平行に印加して行なった。ゼーマン分裂による吸収線の相対強度は、受光したフィルムをマイクロフォトメーターにかけ、そのトレースから面積強度を求めるこ

とにより見積った。試料を低温に保つためには、液体 $H_2$ と液体 $He$ を用いた。試料は寒剤にジャブ漬けにした。試料の温度は、寒剤の蒸気圧をマクレオド真空計で読みとることにより求めた。

なお、図1・1に示した $CsCr$ ミョウバンの可視部吸収スペクトルの測定には、E P S-3丁形日立自記分光光度計を用いた。

つぎに、測定に用いた $CsCr$ ミョウバンの単結晶試料の作成法についてのべる。 $CsCr$ ミョウバンの粉末は、市販特級の $Cs_2(SO_4)$ より作成した $Cs_2(SO_4)$ 水溶液と、同じく市販特級の $Cr_2(SO_4)_3$ より作成した $Cr_2(SO_4)_3$ 水溶液の1:1混合液より得た。この $CsCr$ ミョウバン粉末を五回以上再結晶したものより $CsCr$ ミョウバンの飽和水溶液を作成し、これを硫酸を入れ一定温度 $20^{\circ}C$ に保ったデシケータ中で蒸発させることにより、測定用の試料を作成した。測定に用いた試料の厚さは1.3 mm から2.6 mmの間である。

## 1・4 実験結果

図1・5は、外部磁場  $H_0$  を  $C_0$  方向に平行に印加し、入射光  $L$  を  $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C'_0$  ( $C'_0$  は結晶の面对角線方向の一つで  $C_0 \perp C'_0$ ) の三方向に平行に入射させた場合のゼーマン効果の測定結果である。図1・5より、光の磁気ベクトル  $H$  が外部磁場  $H_0$  に平行な場合の測定結果は互いに一致するが、光の電気ベクトル  $E$  が  $H_0$  に平行な場合の測定結果は互いに異なることがわかる。

図1・6は、 $H_0 \parallel C_2$  の場合のゼーマン分裂した吸収線のエネルギー位置の磁場変化である。図1・6より、 $H_0 < 26.8 \text{ kOe}$  ( $H_0$  は  $H_0$  の大きさ) の磁場領域で、吸収線のエネルギー位置は外部磁場の一次に比例して変化し、 $H_0$  を零に外挿したときの吸収線のエネルギー位置は無磁場の場合のエネルギー位置、

$14479.4 \text{ cm}^{-1}$  に一致することがわかる。

図1・7には、測定温度  $20 \text{ K}$  における、

$H_0 \parallel C_2$  の場合のゼーマンパターンを示した。  
 図 1・8 には、 $H_0 \parallel C_3$  の場合のゼーマンパターンを示す。測定温度は、20 K、4.2 K、および 1.3 K である。

## 1・5 解析なうびに討論

### 1・5・1 遷移の性格と振動子強度

図 1・5 において、 $H \parallel H_0$  の場合の測定結果は互いに一致し、 $E \parallel H_0$  の場合の測定結果が互いに異なることから、 $CsCr$  ミョウバンの R 線は磁気双極子による遷移であることがわかった。このことは、 $CsCr$  ミョウバン中の  $Cr^{3+}$  イオンのサイトの対称性が反転対称を含んでいるために、電気双極子遷移が禁止されていることによるものと考えられる。

Sugano, Schawlow. および Varsanyi は、基底状態  $4A_2$  から励起状態  $2E$  への磁気双極子遷移に対応する吸収線の振動子強度、 $f^{mag}$ 、の理論的見積りを行なった<sup>20)</sup>。その結果をつぎに示す。

$$f^{mag} = \frac{\pi \sigma b^4 k'^2 \zeta'^2}{81 C \{W(^4T_2) - W(^2E)\}^2}$$

$$k' = \frac{1}{\sqrt{2}} (t_2 x_+ | l_z | e u_+)$$

$$\zeta' = -\sqrt{2} (t_2 \frac{1}{2} x_+ | V_{so} | e \frac{1}{2} u_+) \quad (1.2)$$

ここで、 $C$  は光速、 $\sigma$  は吸収線のエネルギー位置、 $W(^{2S+1}\Gamma)$  は  $^{2S+1}\Gamma$  状態のエネルギー、 $l_z$  は一電子の軌道角運動量の  $z$  成分をあらわすオペレーターであり、 $V_{so}$  はスピン軌道相互作用のオペレーターである。また、 $x_+$ ,  $u_+$  は共に点群  $C_{3v}$  の既約表現に属する基底であり、点群  $O_h$  の既約表現  $T_{2g}$ ,  $E_g$  に属する基底  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  と  $u$ ,  $v$  から、つぎの変換によって得られる。

	$u_+$	$u_-$		$x_+(a_+)$	$x_-(a_-)$	$x_0(a_0)$
$u$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\xi(\alpha)$	$-\frac{\omega}{\sqrt{3}}$	$\frac{\bar{\omega}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
$v$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}$	$\eta(\beta)$	$-\frac{\bar{\omega}}{\sqrt{3}}$	$\frac{\omega}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
			$\zeta(\gamma)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$

$$\omega = e^{\frac{2\pi i}{3}} \quad \bar{\omega} = \omega^2 \quad (1.3)$$

式 (1.3) には、 $C_{3v}$  の既約表現に属する基

底  $a_+$ ,  $a_-$ ,  $a_0$  の,  $a_n$  の既約表現  $T_{1g}$  に属する基底  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  からの変換をも同時に示した。  
 $CsCr$  ミョウバン中の  $Cr^{3+}$  イオンのサイトの対称性は  $C_{3v}$  であるが,  $C_{3v}$  の対称性を有する結晶場に対する有効ハミルトニアンと  $C_{3v}$  の対称性を有する結晶場に対する有効ハミルトニアンは同等である。そこで,  $CsCr$  ミョウバンの R 線のゼーマン効果の解析を行なうには, 点群  $C_{3v}$  の既約表現に属する基底 (1.3) を用いた。

1.5.2 に述べるように,  $CsCr$  ミョウバンの R 線の励起状態も  $MgO:Cr^{3+}$  の R 線の励起状態と同じく  ${}^2E$  であるので, 振動子強度の理論的見積りには式 (1.2) を用いることが出来る。図 1.1 から,  $\sigma = 14500\text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{W}({}^4T_2) - \bar{W}({}^2E) = 3000\text{ cm}^{-1}$  が得られる。 $k' = 1$  ( $e$  型波動関数と  $t_2$  型波動関数が純粋な  $d$  型波動関数から出来ている場合には,  $k' = 1$  となる<sup>6)</sup>),  $\zeta' = 250\text{ cm}^{-1}$  (自由  $Cr^{3+}$  イオンの場合には,  $\zeta' = 273\text{ cm}^{-1}$ ) とおくと  $f^{mag} =$

$8.3 \times 10^{-9}$  となる。偏光を用いない場合の振動子強度は  $1.66 \times 10^{-8}$  である。

筆者は、実験より吸収線の振動子強度を求める式 (1.4) を用いて、CsCrミョウバンの R 線の振動子強度を求め、上述の値と比較した。

$$f = \frac{mc^2 2.303}{\pi e^2 n N_0} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1.4)$$

ここで、 $m$  は電子の質量、 $e$  は電子の電荷、 $c$  は光速度、 $N_0$  は一立方センチ当りの吸収中心の数、 $n$  は結晶の屈折率、 $\nu$  は入射光のエネルギー  $(\text{cm}^{-1})$  であり、 $\alpha$  は式 (1.1) で定義される吸収係数である。

いま、 $\int \alpha(\nu) d\nu$  を図 1.2 のマイクロフォトメータートレースより求め、 $N_0$  を室温における X 線回折の解析より得られた格子定数  $12.378 \text{ \AA}^{(1)}$  を用いて  $2.11 \times 10^{-21}$  とし、 $n = 1.48^{(2)}$  とおくと、 $f = 7.2 \times 10^{-10}$  を得た。

式 (1.2) は電子—格子間相互作用を考えに入れずに得られたものである。電子—格

子間相互作用を考えに入れると、吸収線は、基底電子状態における格子振動状態、 $n$ 、と励起電子状態における格子振動状態、 $n'$ 、との重なりの因子、 $|\langle n'|n\rangle|^2$ だけ吸収強度が弱くなる<sup>22)</sup>。また、 $e$ 型波動函数と、 $t_2$ 型波動函数が純粋な $d$ 型波動函数から出来ていない場合には、 $h'$ の値は1より小さくなる可能性がある。これ等を考慮に入れると、振動子強度の理論値と実験値との一致はかなり良くなるであろう。

### 1・5・2 R線の励起状態

図1・5および図1・8より、測定温度が低温になるにつれて低エネルギー側のゼーマン成分の吸収強度が弱くなり、高エネルギー側のゼーマン成分の吸収強度が強くなることかわかる。これは、低温になるにつれて、電子は外部磁場により四本に分裂した基底状態のエネルギー準位のうちの低エネルギー準位に落ちこむことによるものである。いま、 $G_r$



イオンの基底状態の  $g$  値を  $2.0$  (ESR測定による値は  $1.98^{19)}$ 、外部磁場の大きさを  $27 \text{ kOe}$ 、また、基底状態が外部磁場により分裂した四本のエネルギー準位に電子はボルツマン分布をしているとする。すると、基底状態の四本のエネルギー準位に電子が存在する割合は、 $20 \text{ K}$  においては、低エネルギー側から、 $1 : 0.84 : 0.70 : 0.58$  であり、 $4.2 \text{ K}$  においては、 $1 : 0.43 : 0.18 : 0.08$ 、 $1.3 \text{ K}$  においては、 $1 : 0.09 : 0.01 : 0.00$  である。この電子分布の温度変化と、図 1・5 と図 1・8 に示したゼーマン成分の吸収強度の温度変化との比較から、実験で見出される吸収線が、基底状態のどのエネルギー準位から励起状態のどのエネルギー準位への遷移かがあきらかになった。この結果を用いて、外部磁場  $26.8 \text{ kOe}$  の下でのゼーマン分裂の測定より、励起状態の  $g$  値を求めた。これを表 1・2 に示す。

表 1・2 より、励起状態の  $g$  値は  $2.7 \cos \theta$

( $\theta = \angle H_b \wedge C_3$ ) に一致することがわかる。このことは、 $26.8 \text{ kOe}$  の外部磁場の下でも励起状態の量子化軸は三回対称軸  $C_3$  の方向を向いたままであることを示している。R線のゼーマン分裂が磁場の一次に比例していることを示す図 1.6 より、 $C_r^{3+}$  イオンの基底状態および励起状態のエネルギー準位は外部磁場の一次に比例していることがわかる。これは、上述のようにして求めた励起状態の  $g$  値が正しい値であることを保証している。

つぎに、三回対称場とスピン軌道相互作用を考慮に入れた場合の、 ${}^2E$  状態と  ${}^2T_1$  状態の固有値と固有関数について、Tanabe と Kamimura<sup>4)</sup> に従って述べる。外部磁場が印加されていない場合の  ${}^2E$  状態に対する有効ハミルトニアンは次式のように書ける<sup>4)</sup>。

$$H_{\text{eff}} = \lambda S_z T(A_2) \quad (1.5)$$

ここで、 $\lambda$  は実験により定まるパラメーター、 $z$  は  $C_3$  軸方向を示し、 $T(A_2)$  は式 (1.6) の行列表示を有するオペレーターである。

$$\begin{array}{c|cc}
 & u_+ & u_- \\
 \hline
 u_+ & 1 & 0 \\
 u_- & 0 & -1
 \end{array} \quad (1.6)$$

式(1.5)の固有値と固有函数はつぎのようになる。

名称	固有値	固有函数
$2\bar{A}$	$\frac{1}{2}\lambda$	$\Psi(^2E, \frac{1}{2}u_+)$
		$\Psi(^2E, -\frac{1}{2}u_-)$
$\bar{E}$	$-\frac{1}{2}\lambda$	$\Psi(^2E, \frac{1}{2}u_-)$
		$\Psi(^2E, -\frac{1}{2}u_+)$

(1.7)

外部磁場が印加されていない場合の $^2T$ 状態に対する有効ハミルトニアンは次式のように書ける。

$$H_{\text{eff}} = FV_0 + \lambda(S_x T_x + S_y T_y) + \lambda_0 S_z T_z \quad (1.8)$$

ここで、 $F$ 、 $\lambda$ 、 $\lambda_0$ は実験により定まるパラメーターであり、 $V_0$ 、 $T_x$ 、 $T_y$ 、 $T_z$ は式(1.9)の行列表示を有するオペレーターである。また、式(1.8)の固有値と固有函数は式(1.10)のようになる。

$$V_0: \begin{array}{c|ccc} & a_+ & a_- & a_0 \\ \hline a_+ & -1 & 0 & 0 \\ a_- & 0 & -1 & 0 \\ a_0 & 0 & 0 & 2 \end{array}$$

$$T_x: \begin{array}{c|ccc} & a_+ & a_- & a_0 \\ \hline a_+ & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ a_- & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ a_0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{array}$$

$$T_y: \begin{array}{c|ccc} & a_+ & a_- & a_0 \\ \hline a_+ & 0 & 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} \\ a_- & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ a_0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c|ccc} & a_+ & a_- & a_0 \\ \hline a_+ & 1 & 0 & 0 \\ a_- & 0 & -1 & 0 \\ a_0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (1.9)$$

名称	固有値	固有函数
$2\bar{A}$	$-F - \frac{\lambda_0}{2}$	$\Psi(^2T_1, \frac{1}{2}a_+)$ $\Psi(^2T_1, -\frac{1}{2}a_-)$
$\bar{E}_a$	$2F + \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda \tan \alpha$	$\Psi(^2T_1, -\frac{1}{2}a_+)\cos\alpha + \Psi(^2T_1, \frac{1}{2}a_0)\sin\alpha$ $\Psi(^2T_1, \frac{1}{2}a_-)\cos\alpha + \Psi(^2T_1, -\frac{1}{2}a_0)\sin\alpha$
$\bar{E}_b$	$-F + \frac{1}{2}\lambda_0 - \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda \tan \alpha$	$\Psi(^2T_1, \frac{1}{2}a_0)\cos\alpha - \Psi(^2T_1, -\frac{1}{2}a_+)\sin\alpha$ $\Psi(^2T_1, -\frac{1}{2}a_0)\cos\alpha - \Psi(^2T_1, \frac{1}{2}a_-)\sin\alpha$

$$\tan 2\alpha = \frac{-\sqrt{2}\lambda}{(3F - \frac{1}{2}\lambda_0)} \quad 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2} \quad (1.10)$$

つぎに、式(1.7)と式(1.10)の固有

函数を用いて、外部磁場を印加した場合のゼーマン成分の双極子強度  $S(^4A_2 M_s^{(z_0)} e_2 \rightarrow ^2\Gamma M_s'^{(z'_0)} \gamma)$  の計算を式 (1・11) に従って行なった。ただし、 $z_0$ 、 $z'_0$  は、それぞれ、外部磁場と  $C_3$  軸の方向をあらわし、 $M_s$ 、 $M_s'$  は、それぞれ、基底状態と励起状態のスピン成分を、 $\gamma$  は軌道状態  $\Gamma$  の成分をあらわす。

$$S(^4A_2 M_s^{(z_0)} e_2 \rightarrow ^2\Gamma M_s'^{(z'_0)} \gamma) = \mu_B \frac{\sum_{M_s''^{(z'')} \gamma'} ({}^4A_2 M_s^{(z_0)} e_2 | {}^4A_2 M_s''^{(z'')} e_2) ({}^4A_2 M_s''^{(z'')} e_2 | M(\gamma_0) | {}^4T_2 M_s'''^{(z'')} \gamma')}{\{W(^4T_2) - W(^2\Gamma)\}^2} \times ({}^4T_2 M_s'''^{(z'')} \gamma' | V_{so} | ^2\Gamma M_s'^{(z'_0)} \gamma)^2 \quad (1 \cdot 11)$$

ここで、 $\mu_B$  はボーア磁子、 $z'$ 、 $z''$  は単位格子の軸方向、 $M$  は  $\sum_i (\ell_i + 2s_i)$ 、 $\gamma_0$  は  $M$  の成分、 $V_{so}$  はスピン軌道相互作用のオペレーターをあらわす。ただし、 $\ell_i$ 、 $s_i$  は、それぞれ、一電子の軌道角運動量とスピン角運動量のオペレーターである。

式 (1・11) の計算を行なう上で、つぎの五点を考慮した。

(1) 低温における  $CsCr$  ミョウバンの結晶構

造は室温におけるものと同じである。

(2) 遷移は磁気双極子による。

(3) 27 kOeの外部磁場の下でも、励起状態の量子化軸は $C_3$ 軸方向を向いている。

(4) 27 kOeの外部磁場の下では、基底状態の量子化軸は外部磁場の方向を向いている。  
 $g\mu_B H_0$ の値は  $2.25 \text{ cm}^{-1}$  ( $g = 1.98$ ,  $H_0 = 27 \text{ kOe}$ ) であり、基底状態の初期分裂  $\delta$  ( $0.13 \text{ cm}^{-1}$ ) よりもずっと大きいことを考慮すると、このことは正しいと思われる。

(5)  $\delta$  は実験誤差の範囲内にあるので考えに入れないう。

$H_0 \parallel C_2$  の場合の計算結果を表 1・3 に示す。ただし、励起状態  $\bar{E}_a(^2T_1)$ 、 $\bar{E}_b(^2T_1)$  に対しては、 $\alpha = 0$  の場合を示した。これは、実験によるゼーマンパターンとのあらい比較をする上では、支障がないと考えたからである。励起状態が  $2\bar{A}(^2E)$  と  $\bar{E}(^2E)$  の吸収線は、全く同じ吸収強度を与える。図 1・7 に、20 K における計算結果と実験結果との比

較を示す。図 1・7 より、実験によるゼーマンパターンと、励起状態を ${}^2E$ としたときの計算によるゼーマンパターンとは良く一致するが、励起状態を ${}^2T_1$ としたときの計算によるパターンとの一致は悪いことがわかる。このことから、 $CsCr$ ミョウバンの R 線の励起状態は ${}^2E$ であると結論した。 $H_0 \parallel C_3$  の場合のゼーマンパターンについては後にのべる。

つぎに、外部磁場を印加した場合に生じる  $2\bar{A}$  ( ${}^2E$ ) と  $\bar{E}$  ( ${}^2E$ ) との間の混成について触れる。励起状態 ${}^2E$ に対して、つぎのようなハミルトニアンを用いる。

$$\mathcal{H} = \lambda S_z T(A_2) - (L + 2S)\mu_B H_0 \quad (1 \cdot 12)$$

ここで、右辺第一項は、外部磁場が印加されていない場合の ${}^2E$ 状態に対する有効ハミルトニアン、式(1・5)であり、第二項はゼーマン項である。式(1・12)のエネルギーマトリックスは次式のようになる。ただし、 $\theta$  は励起状態の量子化軸 ( $C_3$  軸) と外部磁場とのなす角である。

	$\frac{1}{2}u_+$	$-\frac{1}{2}u_+$	$\frac{1}{2}u_-$	$-\frac{1}{2}u_-$
$\frac{1}{2}u_+$	$\frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta$	$\mu_B H_0 \sin \theta$	0	0
$-\frac{1}{2}u_+$	$\mu_B H_0 \sin \theta$	$-\frac{\lambda}{2} - \mu_B H_0 \cos \theta$	0	0
$\frac{1}{2}u_-$	0	0	$-\frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta$	$\mu_B H_0 \sin \theta$
$-\frac{1}{2}u_-$	0	0	$\mu_B H_0 \sin \theta$	$\frac{\lambda}{2} - \mu_B H_0 \cos \theta$

(1.13)

式 (1.13) の固有値および固有函数はつきのようなになる。ただし、固有値  $E_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) の固有函数は  $|\Psi_i\rangle$  であるとした。

$$E_1 = \left\{ \left( \frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta \right)^2 + (\mu_B H_0 \sin \theta)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$E_2 = - \left\{ \left( \frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta \right)^2 + (\mu_B H_0 \sin \theta)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$E_3 = \left\{ \left( -\frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta \right)^2 + (\mu_B H_0 \sin \theta)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$E_4 = - \left\{ \left( -\frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta \right)^2 + (\mu_B H_0 \sin \theta)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$|\Psi_1\rangle = \cos \delta' |^2 E \frac{1}{2}u_+\rangle + \sin \delta' |^2 E -\frac{1}{2}u_+\rangle$$

$$|\Psi_2\rangle = -\sin \delta' |^2 E \frac{1}{2}u_+\rangle + \cos \delta' |^2 E -\frac{1}{2}u_+\rangle$$

$$|\Psi_3\rangle = \cos \delta'' |^2 E \frac{1}{2}u_-\rangle + \sin \delta'' |^2 E -\frac{1}{2}u_-\rangle$$

$$|\Psi_4\rangle = -\sin \delta'' |^2 E \frac{1}{2}u_-\rangle + \cos \delta'' |^2 E -\frac{1}{2}u_-\rangle$$

$$\tan \delta' = \frac{-\left[ \frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta + \left\{ \left( \frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta \right)^2 + (\mu_B H_0 \sin \theta)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right]}{\mu_B H_0 \sin \theta}$$



$$\tan \delta'' = \frac{-\left[-\frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta + \left\{\left(-\frac{\lambda}{2} + \mu_B H_0 \cos \theta\right)^2 + (\mu_B H_0 \sin \theta)^2\right\}^{\frac{1}{2}}\right]}{\mu_B H_0 \sin \theta} \quad (1.14)$$

式(1.14)より、 $\lambda \gg \mu_B H_0 (\cos \theta + \sin \theta)$ 、すなわち R 線の初期分裂がゼーマンエネルギーよりもずっと大きい場合には、 $2\bar{A}(^2E)$  状態と  $\bar{E}(^2E)$  状態との間の混合は起こらず、励起状態のゼーマン分裂は磁場の一次に比例することがわかる。ゼーマンエネルギーが増大し、 $\lambda \sim \mu_B H_0 (\sin \theta + \cos \theta)$  程度になると、 $2\bar{A}(^2E)$  状態と  $\bar{E}(^2E)$  状態との間の混合が生じ、励起状態のゼーマン分裂は磁場の一次に比例しなくなる。この現象は、ルビーにパルス強磁場 ( $< 230 \text{ kOe}$ ) を印加して R 線のゼーマン効果の測定を行なった場合<sup>23)</sup>や、 $\text{TiCr}$  ミョウバンに定常磁場 ( $< 27 \text{ kOe}$ ) を印加して R 線のゼーマン効果の測定を行なった場合<sup>14)</sup>に観測されている。 $\lambda \ll \mu_B H_0 (\cos \theta + \sin \theta)$ 、すなわち、ゼーマンエネルギーが R 線の初期分裂よりもずっと大きくなった場合には、 $g$  値は等方的な値 2.0 をとる。この現

象は、 $\text{TlCrミョウバン}$  にパルス強磁場 ( $< 220 \text{ kOe}$ ) を印加した場合に観測されている。<sup>24)</sup>

つぎに、上述の議論と  $\text{CsCrミョウバン}$  の実験結果とを比較する。図 1・6 より、 $H_0 \parallel C_2$  ( $H_0 < 27 \text{ kOe}$ ) の場合には、ゼーマン分裂は外部磁場の一次に比例して変化していることがわかる。また、表 1・2 より、励起状態の  $g$  値は異方的な値をとることがわかる。これらのことより、 $\text{CsCrミョウバン}$  の R 線の励起状態は  $\bar{E} (^2E)$  または  $2\bar{A} (^2E)$  であり、 $27 \text{ kOe}$  以下の外部磁場の下では、両者の混合はほとんど起こっていないと結論した。これは、 $\lambda \gg \mu_B H_0 (\cos \theta + \sin \theta)$  であることを意味する。すなわち、 $\bar{E} (^2E)$  と  $2\bar{A} (^2E)$  の間のエネルギー分裂の大きさ  $\lambda$  は、 $3.5 \text{ cm}^{-1}$  よりもずっと大きいと考えられる。

さて、R 線の励起状態は  $2\bar{A} (^2E)$  であろうか、それとも  $\bar{E} (^2E)$  であるのか。 $H_0 \parallel C_3$  の場合のゼーマン成分の吸収強度の計算結果を表 1・4 に示す。測定温度  $20 \text{ K}$ 、 $4.2 \text{ K}$ 、

1.3 K における、 $H_b \parallel C_s$  の場合の実験によるゼーマンパターンと計算によるパターンとの比較は図 1.8 に示した。図 1.8 によると、実験によるゼーマンパターンは、励起状態を  $\bar{E}$  ( ${}^2E$ ) とした場合の計算によるパターンによく一致するが、励起状態を  $2\bar{A}$  ( ${}^2E$ ) とした場合の計算によるパターンとは一致しない。このことから、筆者は、 $CsCr$  ミョウバンの R 線は基底状態  ${}^4A_2$  から励起状態  $\bar{E}$  ( ${}^2E$ ) への磁気双極子遷移であると結論した。

つぎに、R 線の励起状態  $\bar{E}$  ( ${}^2E$ ) の  $g$  値の大きさについて論じる。次式のようなハミルトニアンを考える。

$$H = H_0 + H'$$

$$H_0 = H_{\text{free ion}} + V_{\text{cubic crystal field}}$$

$$H' = V_{\text{trigonal field}} + V_{\text{spin orbit}} - (L + 2S)H_{\text{orb}} \quad (1.15)$$

$H_0$  を無摂動項、 $H'$  を摂動項として議論を進める。 $\bar{E}$  ( ${}^2E$ ) 状態の軌道角運動量は凍結されているので、二次の摂動論の範囲では、励起状態の  $g$  値は自由スピンの値 2.0 をとるはず

である。一方、表 1・2 によると、励起状態の  $g$  値の最大値は 2.7 である。そこで、三次の摂動まで取り入れて考える。Sugano と Tanabe<sup>6)</sup> に従って、次式のように  $g''$  と  $\Delta g''(^2E)$  を定義する。

$$g'' = \frac{g''(\bar{E}) - g''(2\bar{A})}{4}$$

$$\Delta g''(^2E) = g''(^2E) - 2.0 \quad (1.16)$$

ここで、 $g''(\bar{E})$ 、 $g''(2\bar{A})$  は、それぞれ、 $\bar{E}(^2E)$  状態と  $2\bar{A}(^2E)$  状態に対する  $g$  値の最大値であり、 $g''(^2E)$  は  $g''(\bar{E})$  と  $g''(2\bar{A})$  の平均値である。

三次の摂動論の範囲では、 $g''$  は  $L_z \times V_{\text{trigonal field}} \times V_{\text{trigonal field}}$  と  $V_{\text{trigonal field}} \times V_{\text{spin orbit}} \times S_z$  の二項から成立っており、 $\Delta g''$  は  $V_{\text{trigonal field}} \times V_{\text{spin orbit}} \times L_z$  と  $V_{\text{spin orbit}} \times V_{\text{spin orbit}} \times L_z$  の二項から成立っている。CsCrミョウバンは  $\beta$  型ミョウバンであるので、 $V_{\text{trigonal field}}$  の大きさは  $\alpha$  型ミョウバンにくらべて小さいと思われる。TlCrミョウバンは  $\alpha$  型ミョウバンであり、その二本の R 線の励

起状態の  $g$  値の最大値は 2.02 と 1.77 である。そこで、 $\text{CsCrNiO}$  ウバンの R 線の励起状態の  $g$  値の 2.0 からのずれは  $V_{\text{trigonal field}}$  に起因しているとは考えられない。すなわち、 $g_{\parallel}$  の二項と  $\Delta g_{\parallel}$  の第一項は無視しても良いと考えられる。ルビーの吸収線の測定から得られた値、 $W(^2E) - W(^2T_1) = 700 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\zeta' = -\sqrt{2} (t_2 \frac{1}{2} x_+ | V_{\text{sol}} e \frac{1}{2} u_+ ) = 200 \text{ cm}^{-1}$  を入れると、 $\Delta g_{\parallel}$  の第二項は 0.04 となる。 $\Delta g_{\parallel} = 0.7$  という値を得るには、 $^2T_1$  のエネルギー一位置、または、 $\zeta'$  に異常な値を仮定しなければならない。むしろ、高次の摂動を取り入れる必要があるのかも知れない。

図 1.9 に、測定温度、20 K、4.2 K、1.3 K における、 $\text{Hl}_0 // C_2$  の場合の実験によるゼーマンパターンと計算によるパターンを示した。 $\Delta M_s = 2$  に相当する最も高エネルギー側に見出される吸収線は、計算によると禁制遷移である。実際には、低温においてこの吸収線は非常に強く観測される。この理由と

しては、式(1・11)の計算を行なう際に、考慮に入れなかった対称性のズレや、配位子場理論では無視されている磁性イオン同士の相互作用によるものかも知れない。以上のことから、1.3 K のような極低温においては、 $\Delta M_s = 2$  に対応する吸収線が強く観測され、実験と理論との一致は必ずしも良くないが、20 K においては、両者の一致が非常に良いことがわかった。

§ 2  $D_yCrO_3$ 

## 2 · 1 緒論

単位胞に異種の磁性イオンを含む化合物の磁性の研究は数多く行なわれている。とくに、希土類鉄ガーネット  $R_3Fe_5O_{12}$  ( $R$  は Y または希土類イオン) と希土類オルソフェライト  $RFeO_3$  は磁気バブル材料としての興味もあり、非常によく研究されており、 $R^{3+}$  イオンと  $Fe^{3+}$  イオンの間の磁氣的相互作用の大きさが求められているものも数多くある。これらの物質の光吸収スペクトルの研究も数多く行なわれているが、光吸収スペクトルから  $R^{3+}$  イオンと  $Fe^{3+}$  イオンの間の相互作用の大きさを求めたものは数少ない。

$R_3Fe_5O_{12}$  や  $RFeO_3$  の場合程ではないが、希土類オルソクロマイト  $RCrO_3$  の磁性の研究も数多く行なわれ、 $Cr^{3+}$  イオンや  $R^{3+}$  イオンのスピ  
ン配列がかなりあきらかになってきた。<sup>25)~28)</sup> また、 $RCrO_3$  の光吸収スペクトルの研究は、  
 $YCrO_3$ <sup>9)10)29)~31)</sup>、 $ErCrO_3$ <sup>10)31)</sup>、 $HoCrO_3$ <sup>10)</sup> について行なわれ、

$\text{Cr}^{3+}$ イオン —  $\text{Cr}^{3+}$ イオン間相互作用の大きさが求められた。しかし、光吸収スペクトルから、 $\text{Cr}^{3+}$ イオン —  $\text{R}^{3+}$ イオン間相互作用の大きさならびに性格をあきらかにしたものは殆んどない。序でのべたような、 $\text{Cr}^{3+}$ イオン —  $\text{Cr}^{3+}$ イオン間相互作用の大きさを求めることの他に、異種の磁性イオン間の相互作用の大きさならびに性格をあきらかにすることを目的として、筆者は  $\text{DyCrO}_3$  の赤色部の吸収線の研究を行なった。

$\text{DyCrO}_3$  の赤色部の吸収スペクトルを図 2・1 に示す。エネルギー位置、強度、ならびに本数より、群 A、群 B の吸収線は、それぞれ、 $\text{Dy}^{3+}$ イオンの基底状態 $^6\text{H}_{5/2}$ の中の最低エネルギーのワラマースニ重項から励起状態 $^6\text{F}_{5/2}$ および $^6\text{F}_{7/2}$ への遷移に対応するものであると假定した。これらの吸収線群は、 $\text{DyAlO}_3$ <sup>32)</sup>や  $\text{YAlO}_3$ :  $\text{Dy}^{3+}$ <sup>33)</sup>の吸収スペクトルにおいても見出されており、 $\text{Dy}^{3+}$ イオンの基底状態および励起状態の g テンソルの主軸の方向と大きさ、 $\text{Dy}^{3+}$



イオン —  $D_y^{3+}$ イオン間相互作用の大きさ等が  
あきらかにされている。 $D_yCrO_3$ におけるこれ  
らの値については、2・3で触れる。

群C、群Dの吸収線および吸収帯は、 $Cr^{3+}$ イ  
オンのR線に関連したものと考えられる。と  
くに、一番低エネルギー側の吸収線（R'線）  
以外の群Cの吸収線は、励起子のダビッドフ分  
裂によるものであると結論した。これについ  
ては、2・4で詳しくのべる。群Dの吸収帯  
は、 $\gamma CrO_3$ において観測されたもの<sup>26)</sup>に非常に  
よく類似している。この吸収帯については、  
本論文では報告しない。

## 2・2 結晶構造と磁気的性質

$D_yCrO_3$ の結晶構造は、他の $RCrO_3$ や $RFeO_3$   
のものと同型で、ペロブスカイト型の歪んだ  
ものである。常磁性空間群は $D_{2h}^{16} - Pb_{nm}$ であ  
り、単位胞に四分子を有する。図2・2に単  
位胞を示す。ただし、簡単のために $O^{2-}$ イオン  
の位置は省略した。図中、 $Cr^{3+}$ イオンの番号は

、 Sugano, Aoyagi, および Tsushima<sup>1)</sup>に従った。 $\text{Cr}^{3+}$ イオンのサイトの対称性は $C_i$ であり、 $\text{Dy}^{3+}$ イオンのサイトの対称性は $C_s$ である。

Bertaut は、 $\text{R Cr O}_3$ の対称性の考察から、結晶格子を常磁性状態におけるものから変化させないで $\text{Cr}^{3+}$ スピンを反強磁性的にならべると、そのならべ方には三通りしかないことを示した。<sup>34)</sup>それらは、 $G_x F_z A_y$ ,  $G_y A_x C_z$ ,  $G_z F_x C_y$ と名付けられている。 $G_i$ ,  $F_i$ ,  $A_i$ ,  $C_i$ の意味は表2・1に示した。 $F_i$ はすべてのスピンの*i*方向を向く場合、すなわち、強磁性的スピン配列を意味する。 $\text{R Cr O}_3$ において観測される弱強磁性は、 $F_i$ であらわされる。また、 $G_i$ は、図2・2における1と3の $\text{Cr}^{3+}$ スピンの*i*方向を向き、2と4の $\text{Cr}^{3+}$ スピンの*-i*方向を向く反強磁性的スピン配列を意味し、 $A_i$ は1と4の $\text{Cr}^{3+}$ スピンの*i*方向を向き、2と3の $\text{Cr}^{3+}$ スピンの*-i*方向を向く反強磁性的スピン配列、 $C_i$ は1と2の $\text{Cr}^{3+}$ スピンの*i*方向を向き、3と4の $\text{Cr}^{3+}$ スピンの*-i*方向を向く反強磁

性的スピン配列を意味する。中性子線回折<sup>25)</sup>と磁気トルク<sup>26)</sup>の実験によると、 $R\text{CrO}_3$ においては、 $A_2$ 成分と $C_2$ 成分は観測されていないが、Bertautの結論は実験によく一致することがわかっている。

$Dy\text{CrO}_3$ 中の $Dy^{3+}$ イオンと $Cr^{3+}$ イオンのスピン配列は、中性子線回折<sup>25)29)35)</sup>と磁気トルク<sup>26)</sup>の実験からあきらかにされた。 $Cr^{3+}$ スピンは、 $T_{N1}=146$  K以下の低温で $G_zF_x$ 型のスピン配列をとる。測定温度が10 K以下の低温になると、弱強磁性による $Cr^{3+}$ イオンの磁気モーメントは、 $a$   $b$  面内で $a$ 軸から $b$ 軸方向に回転し始め、1.7 Kにおいて、弱強磁性による $Cr^{3+}$ イオンの磁気モーメントと $a$ 軸とのなす角は $15^\circ$ に達する。 $Dy^{3+}$ イオンの磁気モーメントは、 $T_{N2}=2.16$  Kで反強磁性的に配列し、その異方軸は、 $a$   $b$  面内で $b$ 軸から $\pm 29^\circ$ の方向にある。

つぎに、TsushimaとTamakiによる、外部磁場を結晶の $a$ 、 $b$ 、 $c$ 三軸に平行に印加した

場合の磁化測定の結果<sup>27)</sup>についてのべる。 $H_0 \parallel c$ 、測定温度 4.2 K の場合には、 $C_r^{3+}$  スピンは外部磁場の増大とともに  $c$  軸から  $a$  軸に回転し始め、16 kOe の外部磁場で、このスピン配列転移は完了する。 $H_0 \parallel b$ 、測定温度 4.2 K の場合には、外部磁場の小さいところでは、磁化の大きさは磁場の増加に伴って増大し、9 kOe 以上の外部磁場の下でほぼ一定値となる。 $H_0 \parallel b$ 、測定温度 1.5 K の場合には、磁化の大きさは 5 kOe 以上の外部磁場の下で一定値となる。 $H_0 \parallel a$ 、測定温度 4.2 K と 1.5 K の場合には、 $H_0 < 1.3$  kOe の磁場領域で、磁化の大きさは外部磁場の一次に比例して変化する。2・6 において、磁気測定の結果と光学測定の結果との関連について論ずる。

## 2・3 実験方法

群 A、群 B、群 C の吸収線の研究は、写真法により行なった。実験装置およびその配置

は、図 1・4 に示したものに類似している。ただし、分光器としては、一次の逆分散が  $2.2 \text{ \AA/mm}$  であるエバート型回折格子分光器を一次で使用した。また、偏光を得るには偏光板を用い、ゼーマン効果測定のためには、最大磁場  $50 \text{ kOe}$  の超伝導マグネットと最大磁場  $22 \text{ kOe}$  の電磁石を使用した。電磁石を用いた場合に、入射光  $L$  を外部磁場  $H_0$  に平行に入射させるには、直角プリズムを用いた。測定温度は  $4.2 \text{ K}$  と  $1.7 \text{ K}$  である。群 A の吸収線のエネルギー位置の測定には、標準線として Fe のアークスペクトル ( $7999.00 \text{ \AA}$ 、 $7945.91 \text{ \AA}$ 、 $7937.19 \text{ \AA}$ ) を用い、群 C の吸収線のエネルギー位置の測定には、標準線として Hg の発輝線 ( $3854.83 \text{ \AA}$ 、 $3650.15 \text{ \AA}$ ) の二次の回折光を用いた。なお、図 2・1 D に示した吸収スペクトルは光電測定より求めたものである。測定に用いた試料の厚さは、 $100 \mu$  と  $260 \mu$  の間である。

実験に使用した  $\text{DyCrO}_3$  単結晶試料は N H K

基礎研究所対馬国郎氏等により作成されたものである。作成法は、 $PbO$ と $PbF_2$ をフラックスとするフラックス法である。

## 2・4 $Dy^{3+}$ イオンの吸収線

2・1で述べたように、群Aと群Bの吸収線は、 $Dy^{3+}$ イオンの $^6H_{5/2}$ 状態の中の最低エネルギーのクラーマス二重項から、 $^6F_{5/2}$ 状態および $^6F_{7/2}$ 状態への遷移によるものである。図

2・1からわかるように、群Bの二本の吸収線のエネルギー間隔は、群Aの吸収線のエネルギー間隔に比して小さい。そこで、群Bの吸収線のゼーマン効果の解析は、群Aの吸収線のゼーマン効果の解析に比して難しいであろうと予想される。本論文では、群Aの吸収線のゼーマン効果についてのみ報告する。

$Dy^{3+}$ イオンのサイトの対称性は $C_s$ であり、鏡映面は $(001)$ 面である。このことから、 $g$ テンソルの主軸の一つは $[001]$ 軸であり、他の二つは $(001)$ 面内にあることが

わかる。また、サイトの対称性が反転対称を有さないので、基底状態のクラマース二重項から励起状態のクラマース二重項への四本の遷移はすべてパリティ許容遷移である。実際には、 $DyCrO_3$ と同型の $DyAlO_3^{32)}$ や $YAlO_3:Dy^{3+}$ <sup>33)</sup>の吸収線の研究においては、四本の遷移はすべて観測されている。しかし、 $DyCrO_3$ においては、吸収線の線巾が太い(20 kOeの外部磁場の下で、1 cm<sup>-1</sup>から10 cm<sup>-1</sup>)ため、四本の遷移は互いに重なり合っており、別々には観測出来なかった。

表2・2に $YAlO_3:Dy^{3+}$ <sup>35)</sup>と $Dy_3Al_5O_{12}$ <sup>36)</sup>の基底状態と励起状態( $^6F_5$ )の $g$ 値の最大値を示した。表2・2より、 $Dy^{3+}$ イオンの基底状態の $g$ 値の最大値は、励起状態の $g$ 値の最大値よりもずっと大きいことがわかる。ここでは、このことが $DyCrO_3$ の群Aの吸収線に対しても成立つと仮定する。すなわち、群Aの吸収線の磁場変化は、主に基底状態のエネルギー分裂の磁場変化により支配されると考える。この考

え方に基づいて、 $H_0 \parallel a$ 、 $H_0 \parallel b$ 、 $H_0 \parallel c$  の場合のゼーマン効果の実験より、 $Dy^{3+}$ イオンの基底状態の  $g$  値、 $g_a$ 、 $g_b$ 、 $g_c$ 、を求めた。その結果、 $g_a < 6$ 、 $g_b \sim 17$ 、 $g_c < 1$  が得られた。

図 2・3 に、測定温度 4.2 K および 1.7 K、 $H_0 = 20$  kOe をる条件の下で、外部磁場を  $ab$  面内で回転させた場合の、群 A の吸収線のゼーマンスペクトルを示す。図中、 $\theta'$  は外部磁場と  $b$  軸とのなす角である。三本の吸収線は、共に  $\theta' \approx 30^\circ$  と  $\theta' \approx 150^\circ$  でエネルギー最大となる。これは、 $Dy^{3+}$ イオンの磁気モーメントは、 $T_{N_2} = 2.16$  K で反強磁性的に配列し、その異方軸は  $ab$  面内にあり、異方軸と  $b$  軸とのなす角  $\theta''$  が  $\pm 29^\circ$  であるとした中性子線回折の結果<sup>29)</sup>に対応している。ここで、先にのべたように、 $DyCrO_3$  中の  $Dy^{3+}$ イオンの基底状態の  $g$  値の最大値は、励起状態の  $g$  値の最大値よりもずっと大きく、吸収線の磁場変化は、主に基底状態の  $g$  値により支配さ



れていると仮定した。

表 2・3 に、種々の歪ペロブスカイト型結晶中の  $D_{y^{3+}}$  イオンの基底状態の異方軸を示す。表中のすべての結晶中の  $D_{y^{3+}}$  イオンの異方軸が、 $\theta'' \approx \pm 30^\circ$  の方向にある。これは、歪ペロブスカイト型結晶中の  $D_{y^{3+}}$  イオンの異方軸が、 $D_{y^{3+}}$  イオンのまわりの局所的な対称性により定まっていることを示すものである。

## 2・5 $Cr^{3+}$ イオンの吸収線 (理論)

§ 1 においては、 $CsCr$  ミュウバンの R 線を、局在した  $Cr^{3+}$  イオンの不完全殻電子が結晶の中でつくる二つの多重項、 $4A_2$  と  $E(^2E)$  の間の遷移と考えて、実験の解析を行ない、実験結果と良い一致が得られることを示した。しかし、このような局在した励起は、結晶の並進対称性から、結晶の固有状態ではなく、厳密には励起の波、すなわち、フレンケル励起子を考えねばならない。本節では、 $DyCrO_3$  中の  $Cr^{3+}$  イオンの励起子についての理論を、

Sugano<sup>9)</sup>に従ってのべる。ただし、 $Dy^{3+}-Cr^{3+}$  間相互作用は無視した。2・6において、群Cの吸収線は励起子吸収線であることを示す。

### 2・5・1 励起子 ( $H_0 = 0$ )

2・2にのべたように、常磁性状態における  $DyCrO_3$  の空間群は  $Pbnm$  ( $D_{2h}^{16}$ ) であり、反強磁性状態における  $Cr^{3+}$  イオンのスピン配列は  $G_z F_x$  型である。ここでは、 $T < 10$  K における弱強磁性による磁気モーメントの  $a$  軸からのズレは考えない。表 2・4に、常磁性状態および反強磁性状態にある  $DyCrO_3$  結晶の最小の並進操作を含む対称操作を示す。表中、 $K$  は時間反転操作を意味し、 $C_{2i}$  ( $i = x, y, z$ ) は図 2・2 の  $i$  軸のまわりの回転、 $I$  は  $Cr^{3+}$  イオンの位置での反転、 $\sigma_i$  は  $\sigma_i = I C_{2i}$  で与えられる鏡映、 $\tau_\mu$  は  $\tau_\mu = \frac{1}{2} t_\mu$  ( $\mu = a, b, c$ ) で与えられる non primitive translation を意味する。ここで、 $t_\mu$  は  $\mu$  方向の basic primitive translation である。表 2・4は、

反強磁性状態における  $DyCrO_3$  の各イオンの位置が、常磁性状態における位置から変化していないとして求めたものである。

いま、 $\mathbf{k}$  を逆格子空間の  $\mathbf{k}$  ベクトル、 $G(\mathbf{k})$  を  $\mathbf{k}$  のユニタリ一群、また  $\Gamma$  を並進群とする。表 2・4 から、常磁性状態に対する、 $\mathbf{k} = 0$  におけるユニタリ一群  $\frac{G(\mathbf{k})}{\Gamma}$  は点群  $D_{2h}$  と同型であり、反強磁性状態に対する、 $\mathbf{k} = 0$  におけるユニタリ一群  $\frac{G(\mathbf{k})}{\Gamma}$  は点群  $C_{2h}$  と同型であることがわかる。後の便利のために、表 2・5 に点群  $D_{2h}$  と  $C_{2h}$  の既約表現、指標、および基底を示す。 $\mathbf{k} = 0$  における励起子は、これらの点群 ( $D_{2h}$ 、 $C_{2h}$ ) の既約表現で指定されることがわかっている。

常磁性状態、および反強磁性状態で、どのような励起子があるかわかるかを知るためには、次式を用いる。

$$\sum_{\mathbf{r}} \chi^{(\mathbf{r})}(\{\mathbf{u}|\mathbf{t}\}_0) = \rho \chi^{(\mathbf{r})}(\mathbf{u}) \quad \begin{array}{l} \mathbf{u}: C_{2h}^{\text{ss}} \text{ のサイトの群の} \\ \text{要素である場合} \\ = 0 \quad \mathbf{u}: \text{他の場合} \end{array}$$

$$\Gamma_t = \Gamma_e \times \Gamma_g^* \quad (2.1)$$

ここで、 $\Gamma$  はユニタリー因子群  $\underline{G(k=0)}$  の既約表現であり、 $\chi^{(\Gamma)}$  は既約表現  $\Gamma$  の指標、 $\{u|v\}$  は  $\underline{G(k=0)}$  の要素、 $p$  は単位胞内の  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの数 ( $=4$ )、 $\Gamma_g$ 、 $\Gamma_e$  は、それぞれ、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンの基底および励起単位を指定するサイトの群の既約表現、 $\chi^{(\Gamma_t)}$  は  $\Gamma_t$  の指標である。 $\Gamma_g$  に複素共軛記号をつけたのは、基底状態では空孔の運動、すなわち、電子の運動の時間反転したものを考えていることによっている。

$\text{DyCrO}_3$  においては、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンのサイトの対称性が  $C_i$  であるので、 $d-d$  遷移を考えると、 $\Gamma_t = A_g (C_i \text{群})$  である。 $\text{DyCrO}_3$  に対して、式 (2.1) を適用した結果を表 2.6 に示す。表 2.6 と表 2.5 との比較より、 $k=0$  における励起子は、表 2.7 に示すような既約表現と選択則を有することがわかった。後の便利のために、表 2.7 には、 $G_y A_x C_z$  型、および  $G_x F_y A_z$  型スピン配列における、 $k=0$  励起子の既約表現と選択則をも示した。 $G_y A_x C_z$  型スピン配

列における  $\hbar = 0$  励起子の既約表現と選択則は、常磁性状態におけるものと同じである。

上に求めた励起子の既約表現は、磁気空間群（非ユニタリー群、 $\tilde{G}$ と名付ける）のユニタリー部分群  $G$  から求めたものである。そこで、表 2・7 の既約表現と  $\tilde{G}$  の co-representation がどのように関係しているかを Wigner の方法<sup>30)</sup> によって調べる。 $\tilde{G}$  の irreducible co-representation を  $D$  と書くと、 $D(u)$  はユニタリー群  $G$  の表現として簡約された形になっている。ここで、 $u$  は  $\tilde{G}$  の要素のうちのユニタリー演算子をあらわす。 $D(u)$  にあらわれるいくつかの既約表現のうちで、一番小さな次元数のものを  $l$  次元とし、その  $l$  次元既約表現を  $\Delta(u)$  と書く。 $a_0$  を  $\tilde{G}$  の要素のうちで、任意の反ユニタリー演算子とすると、 $\bar{\Delta} \equiv \Delta(a_0^{-1} u a_0)^*$  で定義される  $\bar{\Delta}$  もまた、 $D(u)$  に含まれるユニタリー部分群の  $l$  次元表現である。ここで、 $\tilde{G}$  は一般に  $\tilde{G} = G + a_0 G$  と書けることに注意しておく。

$D(u)$ 、 $\Delta(u)$ 、 $\bar{\Delta}(u)$  の間の関係は、つぎの三種類しかないことがわかっている。

(1)  $D(u)$  の次元数が 1 であり、したがって、 $\Delta(u)$  と  $\bar{\Delta}(u)$  は等価である。この場合には、 $G$  に  $\text{coset } a_0 G$  を加えた非ユニタリー群  $\tilde{G}$  を考えても、新しい状態の縮退はあらわれない。

(2)  $D(u)$  の次元数が 2 であり、 $\Delta(u)$  と  $\bar{\Delta}(u)$  は等価である。この場合には、ユニタリー群  $G$  に  $a_0 G$  を加えたことにより、状態の縮退度は二倍になるが、その状態は一つの既約表現  $\Delta$  で指定することができる。

(3)  $D(u)$  の次元数が 2 であり、 $\Delta(u)$  と  $\bar{\Delta}(u)$  は不等価である。この場合、 $G$  に  $a_0 G$  を加えたことにより、 $\Delta$  と  $\bar{\Delta}$  で指定される状態は縮退する。

時間反転演算子を  $K$  とおき、 $a_0 = K u_0$  で  $u_0$  を定義し、 $\Delta^i$  の指標を  $\chi^i$  とすると、上述の三つの場合と  $\chi^i$  とには、つぎの関係がある。ただし、 $\Delta^i$  が一価表現の場合を考える。また、

$\epsilon$  は励起子の既約表現のうちの任意の一つをあらわす。

$$\begin{aligned}\sum_k \chi^\epsilon(u_k u_k) &= h \quad (1) \text{の場合} \\ &= -h \quad (2) \text{の場合} \\ &= 0 \quad (3) \text{の場合} \quad (2.2)\end{aligned}$$

ここで、 $u_k$  は  $G$  に属するユニタリ演算子、また、 $h$  は  $G$  の要素の数である。

$K\{\beta_0 | d_0\}$  を  $G$  に属する任意の反ユニタリ演算子、 $\{\beta' | d\}$  を  $G$  に属するユニタリ演算子とすると、式 (2.2) はつぎのように書ける。ただし、 $\beta_0, \beta'$  はともに回転操作をあらわし、 $d_0, d$  は 0 または non primitive translation である。

$$\begin{aligned}\sum_{\{\beta' | d\}} \chi^\epsilon[\{\beta_0 | d_0\} \{\beta' | d\} \{\beta_0 | d_0\} \{\beta' | d\}] &= h \quad (1) \text{の場合} \\ &= -h \quad (2) \text{の場合} \\ &= 0 \quad (3) \text{の場合} \quad (2.3)\end{aligned}$$

ここで、 $h$  はユニタリ群  $G$  に含まれる回転操作の数である。

式 (2.3) を、 $G_2 F_x$  型スピニ配列をもつ  $D_7 Cr O_3$  に適用する。 $\{\beta_0 | d_0\} = \{C_{2z} | \tau_c\}$  とす

ると、 $\{\beta_0 | d_0\} \{\beta' | d\} \{\beta_0 | d_0\} \{\beta' | d\}$  は表 2・8 のようになる。表 2・8 と表 2・5、および式 (2・3) の比較より、 $D_2 \subset D_3$  の励起子は (1) の場合に相当することがわかる。すなわち、 $G$  に  $d_0 G$  を加えても、表 2・7 に示した四つの励起子は新たな縮退を起こさないことがわかった。この四つの励起子の間の分裂をダビッドフ分裂という。

つぎに、ダビッドフ分裂の大きさについて論じる。つぎのような、 $k = 0$  における励起子の波動函数につながる函数を用いる。後にのべるように、式 (2・4) の波動函数は、常磁性状態における  $k = 0$  励起子のエネルギー固有函数になっているが、反強磁性状態における  $k = 0$  励起子のエネルギー固有函数にはなっていない。

$$\Psi_{k\Gamma}^0 = \frac{1}{2N} \sum_p C_{\Gamma,p} \{ \exp(i k \cdot R_{np}) \} \psi_{np}$$

$$\Gamma = (\Gamma_1^+, \Gamma_2^+, \Gamma_3^+, \Gamma_4^+) \quad (2 \cdot 4)$$

ここで、 $N$  は単位胞の数であり、 $\psi_{np}$  は結晶の基底状態をあらわすスレーター行列式の中で



、 $n$ 番目の単位胞中の $p$  ( $p = 1 \sim 4$ )番目の $\text{Cr}^{3+}$ イオンの波動関数を励起状態の波動関数で置きかえたものである。また、 $R_{np}$ は、 $n$ 番目の単位胞中の $p$ 番目の $\text{Cr}^{3+}$ イオンへ行く primitive translation であり、係数  $C_{ip}$  は次式で定義されたものである。

	$p = 1$	$2$	$3$	$4$	
$\Gamma_1^+$	1	1	1	1	
$\Gamma_2^+$	1	-1	-1	1	
$\Gamma_3^+$	1	-1	1	-1	
$\Gamma_4^+$	1	1	-1	-1	(2.5)

エネルギー行列要素を得るために、つぎのようなエネルギー伝達の行列要素  $U_{np, m_g}$  を定義する。

$$U_{np, m_g} = \int d\tau \psi_{np}^* \mathcal{H} \psi_{m_g} = U_{m_g, np}^* \quad (2.6)$$

ここで、 $\mathcal{H}$  は結晶の全ハミルトニアンである。

いま、最近接距離にあるイオン対  $p, g$  ( $p \neq g$  の場合) のみに対して  $U_{np, m_g}$  は 0 でないとして、 $U_{np, m_g}$  を  $U_{p, g}$  と書く。また、 $p =$

$g$  の場合にも、最近接距離にあるイオン対に対してのみ  $v_{np,mg}$  は 0 でないとし、 $a$  軸および  $b$  軸方向のイオン対に対して、それぞれ、 $v_{11}^a$ 、 $v_{11}^b$  と書く。 $c$  軸方向のイオン対のイオン間距離は、 $a$  軸方向や  $b$  軸方向のものにくらべて大きいので、 $v_{11}^c$  は考えに入れない。なお、つぎに示すような議論から、 $v_{11}^a = v_{22}^a = v_{33}^a = v_{44}^a$  ( $a$  は  $a$  または  $b$ ) であることがわかっている。

ユニタリ-操作により、 $np \longleftrightarrow m'p'$ 、 $mg \longleftrightarrow m'g'$  なるイオン対の入れかえを行なったとすると、次式が得られる。

$$v_{p,g} = v_{p',g'} \quad (2.7)$$

反ユニタリ-操作により、同様の入れかえを行なったとすると、次式が得られる。

$$v_{p,g} = v_{p',g'}^* \quad (2.8)$$

式 (2.6)、(2.7)、(2.8) と、表 2.4 との比較から、 $v_{p,g}$  にはつぎの関係があることがわかる。ただし、 $v_{p,g} = v_{p,g}^r + i v_{p,g}^i$  ( $v_{p,g}^r$ 、 $v_{p,g}^i$  は共に実数) とおいた。

(1) 常磁性状態に対して

$$U_{12}^r = U_{21}^r = U_{43}^r = U_{34}^r$$

$$U_{13}^r = U_{31}^r = U_{24}^r = U_{42}^r$$

$$U_{14}^r = U_{41}^r = U_{23}^r = U_{32}^r$$

$$U_{pq}^i = 0 \quad (p \neq q \text{ のすべての } p, q \text{ に対して}) \quad (2 \cdot 9)$$

(2) 反強磁性状態  $G_z, F_y, C_y$  に対して

$$U_{12}^r = U_{21}^r = U_{43}^r = U_{34}^r$$

$$U_{12}^i = -U_{21}^i = U_{43}^i = -U_{34}^i$$

$$U_{13}^r = U_{31}^r = U_{42}^r = U_{24}^r$$

$$U_{13}^i = -U_{31}^i = U_{42}^i = -U_{24}^i$$

$$U_{14}^r = U_{41}^r = U_{23}^r = U_{32}^r$$

$$U_{14}^i = U_{41}^i = U_{23}^i = U_{32}^i = 0 \quad (2 \cdot 10)$$

式 (2.4) を基底とする励起子のエネルギー行列を表 2.9 に示す。表中、 $E_0$  は局在した一個の  $C_r^{3+}$  イオンの励起エネルギーである。常磁性状態のときは、表 2.9 の非対角項は 0 になる。すなわち、常磁性状態に対しては、式 (2.4) はエネルギー固有函数になっていることがわかる。今後、簡単のために、 $\Psi_{0F}^0 = \Psi(\Gamma)$  ( $\Gamma = \Gamma_1^+, \Gamma_2^+, \Gamma_3^+, \Gamma_4^+$ ) と書く。

つきに、表 2.9 を対角化することにより、 $G_z F_x C_y$  型スピン配列を有する  $\kappa = 0$  励起子の固有エネルギーと固有函数を求めた。

固有エネルギーは次式で与えられる。

$$E^{\pm}(A_g) = E_0(0) + 4v_{14} \pm v_+$$

$$E^{\pm}(B_g) = E_0(0) - 4v_{14} \pm v_-$$

$$8v_{13} \pm 2v_{12} = v_{\pm} e^{i\beta_{\pm}} \quad (-\pi < \beta_{\pm} \leq \pi) \quad (2.11)$$

固有函数はそれぞれ、次式で与えられる。

$$\Psi^+(A_g) = \cos\left(\frac{\beta_+}{2}\right) \Psi(\Gamma_1^+) + i \sin\left(\frac{\beta_+}{2}\right) \Psi(\Gamma_2^+)$$

$$\Psi^-(A_g) = \sin\left(\frac{\beta_+}{2}\right) \Psi(\Gamma_1^+) - i \cos\left(\frac{\beta_+}{2}\right) \Psi(\Gamma_2^+)$$

$$\Psi^+(B_g) = \cos\left(\frac{\beta_-}{2}\right) \Psi(\Gamma_3^+) + i \sin\left(\frac{\beta_-}{2}\right) \Psi(\Gamma_4^+)$$

$$\Psi^-(B_g) = \sin\left(\frac{\beta_-}{2}\right) \Psi(\Gamma_3^+) - i \cos\left(\frac{\beta_-}{2}\right) \Psi(\Gamma_4^+) \quad (2.12)$$

式 (2.11) に示した四つの固有エネルギーへの分裂がダビッドフ分裂である。上に述べたのと同様の方法で求めた、 $\kappa = 0$  の点における励起子のエネルギー固有値を、表 2.10 に示す。

同様にして求めた、 $G_x F_z A_y$  型スピン配列を有する  $\kappa = 0$  励起子の固有エネルギーと固有函数をつぎに示す。

$$E^{\pm}(A_g) = E_0(0) + 2v_{12} \pm u_+$$

$$E^{\pm}(B_g) = E_0(0) - 2v_{12} \pm u_-$$

$$8v_{13} \pm 4v_{14} = u_{\pm} e^{i\alpha_{\pm}} \quad (-\pi < \alpha_{\pm} \leq \pi) \quad (2.13)$$

$$\Psi^+(A_g) = \cos(\frac{\alpha_+}{2}) \Psi(\Gamma_1^+) + i \sin(\frac{\alpha_+}{2}) \Psi(\Gamma_4^+)$$

$$\Psi^-(A_g) = \sin(\frac{\alpha_+}{2}) \Psi(\Gamma_1^+) - i \cos(\frac{\alpha_+}{2}) \Psi(\Gamma_4^+)$$

$$\Psi^+(B_g) = \cos(\frac{\alpha_-}{2}) \Psi(\Gamma_3^+) + i \sin(\frac{\alpha_-}{2}) \Psi(\Gamma_2^+)$$

$$\Psi^-(B_g) = \sin(\frac{\alpha_-}{2}) \Psi(\Gamma_3^+) - i \cos(\frac{\alpha_-}{2}) \Psi(\Gamma_2^+) \quad (2.14)$$

つきに、励起子吸収線の吸収強度について触れる。2.6でのべるように、 $DyCrO_3$ 中の $Cr^{3+}$ イオンの励起子吸収線は磁気双極子遷移によるものである。磁気双極子モーメントを $M$ と書き、結晶の基底状態をあらわす波動函数(スレーター行列式)を $\Psi_0$ とすると、次式が成立つ。

$$\langle \phi_{np} | M | \Psi_0 \rangle = \langle \phi_{np} | M | \phi_{np}^0 \rangle \equiv m_p \quad (2.15)$$

ここで、 $\phi_{np}$ 、 $\phi_{np}^0$ はそれぞれ、 $np$ 番目の $Cr^{3+}$ イオンの基底状態と励起状態の波動函数である。式(2.15)より、励起子吸収線の吸収強度は局在励起の遷移モーメントを用いてあらわすことが出来ることがあきらかになっ

た。いま、磁気空間群  $\tilde{G}$  のユニタリ要素を  $u$  とし、 $u$  が  $m_p$  番目の  $C_r^{3+}$  イオンを  $m_p$  番目の  $C_r^{3+}$  イオンに移すとする、つぎの関係式を得る。

$$\begin{aligned} m_{p'} &= \langle u \phi_{n'p'} | u M u^{-1} | u \phi_{n'p'}^\circ \rangle \\ &= \langle \phi_{np} | u M u^{-1} | \phi_{np}^\circ \rangle = u m_p \quad (2.16) \end{aligned}$$

$\tilde{G}$  の反ユニタリ要素  $a$  を考えると、つぎのようになる。

$$\begin{aligned} m_{p'} &= \langle a \phi_{n'p'} | a M a^{-1} | a \phi_{n'p'}^\circ \rangle \\ &= \langle \phi_{np} | a M a | \phi_{np}^\circ \rangle^* = a m_p \quad (2.17) \end{aligned}$$

式(2.16)、式(2.17)、および式(2.12)と式(2.14)を用いて、反強磁性状態における  $k=0$  励起子の磁気双極子モーメントを求めた結果を表2.11に示す。表中、 $m_i$  ( $i=x, y, z$ ) は  $m_{p=1}$  の  $i$  成分である。

## 2.5.2 励起子 ( $H_0 \neq 0$ )

外部磁場を印加すると、一般に、磁気空間群が変化する。外部磁場を反強磁性状態にある  $DyCrO_3$  結晶の  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、三軸に平行に印

加した場合の対称操作を表2・12に示す。表2・12より、 $H_0 \parallel a$ の場合には、励起子の偏光特性には全く変化がないが、 $H_0 \parallel b$ 、および  $H_0 \parallel c$  の場合には、表2・7に示した四つの励起子の間には混じり合いが生じ、四つの励起子はすべての偏光で観測されることが予想される。

つぎに、 $DyCrO_3$  結晶に外部磁場を印加した場合の定量的な取り扱いについて触れる。次式のように、行列要素  $\langle \varphi_{np} | \mathcal{H} | \varphi_{np} \rangle$  を定義する。

$$\langle \varphi_{np} | \mathcal{H}' | \varphi_{np} \rangle = \langle \varphi_{np} | \mathcal{H}_2 | \varphi_{np} \rangle - \langle \psi_{00} | \mathcal{H}_2 | \psi_{00} \rangle$$

$$\mathcal{H}_2 = g_i \mu_B H_0 \cdot S \cdot \rho - g'_i \mu_B H_0 \cdot S' \cdot \rho' \quad (2.18)$$

ここで、 $g_i$ 、 $g'_i$  は、それぞれ、外部磁場を結晶の  $i$  ( $i$  は  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ) 方向に印加した場合の、 $Cr^{3+}$  イオンの基底状態  $\psi_0$  と励起状態中における有効  $g$  値であり、 $S$ 、 $S'$  はそれぞれの状態におけるスピンをあらわすオペレーター、 $\rho$ 、 $\rho'$  は次式で定義されるオペレーターである。

$$\begin{aligned}
 P \phi_{np}^0 &= \phi_{np} & P \phi_{np} &= 0 \\
 P' \phi_{np} &= \phi_{np} & P' \phi_{np}^0 &= 0
 \end{aligned} \quad (2.19)$$

$G_z F_x C_y$  型スピンの配列を有する  $D_y CrO_3$  に対し、外部磁場を結晶の  $c$  軸に平行に印加すると、式 (2.18) と表 2.1 より、つぎの関係式が得られる。

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_{n1} | \mathcal{H}' | \varphi_{n1} \rangle &= \langle \varphi_{n3} | \mathcal{H}' | \varphi_{n3} \rangle = \frac{\Delta}{2} \\
 \langle \varphi_{n2} | \mathcal{H}' | \varphi_{n2} \rangle &= \langle \varphi_{n4} | \mathcal{H}' | \varphi_{n4} \rangle = -\frac{\Delta}{2} \\
 \Delta &= 2(g_z S_z - g'_z S'_z) \mu_B H_0
 \end{aligned} \quad (2.20)$$

式 (2.20) と、式 (2.12) に求めた  $G_z F_x C_y$  型スピンの配列に対する励起子の波動関数を基底にとった  $\mathcal{H}'$  の対称行列はつぎのようになる。

$$\begin{array}{c}
 \Psi^+(A_g) \quad \Psi^+(B_g) \quad \Psi^-(B_g) \quad \Psi^-(A_g) \\
 \begin{array}{c}
 \Psi^+(A_g) \\
 \Psi^+(B_g) \\
 \Psi^-(B_g) \\
 \Psi^-(A_g)
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 0 & \frac{\Delta}{2} \cos \frac{\Delta\beta}{2} & -\frac{\Delta}{2} \sin \frac{\Delta\beta}{2} & 0 \\
 & 0 & 0 & \frac{\Delta}{2} \sin \frac{\Delta\beta}{2} \\
 & & 0 & \frac{\Delta}{2} \cos \frac{\Delta\beta}{2} \\
 & & & 0
 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\Delta\beta = \beta_+ - \beta_- \quad (2.21)$$



## 2・6 C<sup>3+</sup>イオンの吸収線(実験)

図2・1に示した、群Cの各吸収線を、低エネルギー側から、 $R'$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 線と名付けた。外部磁場を印加しない場合には、 $R_2$ 線は観測出来なかった。図2・4に、 $H_0 \parallel a \pm b$ 、 $L \parallel a \mp b$ の場合の二種類( $E \parallel H_0$ 、 $E \parallel c$ )のゼーマン効果の測定結果と、 $H_0 \parallel a \pm b$ 、 $L \parallel H_0$ の場合の二種類( $E \parallel c$ 、 $E \parallel a \mp b$ )のゼーマン効果の測定結果を示す。図2・4に示した四つの測定結果の中で、 $E \parallel c$ の二つの測定結果は互いに異なるが、 $H \parallel c$ の二つの測定結果は互いに似ている。このことから、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 線は磁気双極子による遷移であると結論した。 $R'$ 線の遷移の性格、をうびに磁場効果については、本節の終わりにのべる。

無磁場の場合の、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 線のエネルギー位置と偏光特性を表2・13に示す。表2・13に示した群Cの吸収線の特性は、4.2Kと1.7Kの場合とで、相異は認められ

なかった。C 偏光 ( $H \parallel C$ ) の下での  $R_4$  線の吸収強度  $I(R_4)$  は、同じ偏光の下での  $R_1$  線の吸収強度  $I(R_1)$  より大きいが、 $\frac{I(R_4)}{I(R_1)}$  は 1 のオーダーである。

図 2・5 は、測定温度 4.2 K と 1.7 K における、 $H_0 \parallel b$  の場合の群 C の吸収線の磁場変化である。図 2・5 の特徴は、低磁場において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線は磁場シフトを示すが、ある一定の大きさ、 $H_{0s}$ 、以上の磁場の下では、これらの吸収線は、ほとんど磁場によるシフトを示さなくなることである。4.2 K と 1.7 K における  $H_{0s}$  の値は、それぞれ、10 と 4 kOe である。これは、 $\frac{\mu_B H_{0s}}{kT}$  が温度により変化しない値 0.16 をとることを示している。磁場領域  $H_0 > H_{0s}$  においては、a 偏光の下での四本の吸収線、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線はすべて観測可能であり、b 偏光の下では、 $R_1$  線と  $R_3$  線が観測可能、また、c 偏光の下では、 $R_1$  線と  $R_4$  線が観測可能である。この結果を、表 2・14 にまとめて示した。

図2・6に、20 kOeの外部磁場を、 $\alpha$ 面内で回転させた場合の、群Cの吸収線のエネルギーシフトを示す。図中、 $\theta'$ はb軸と外部磁場とのなす角度である。測定温度が4.2 Kの場合には、 $30^\circ > \theta' > 0^\circ$ の範囲で吸収線はシフトを示さず、測定温度1.7 Kの場合には、 $50^\circ > \theta' > 0^\circ$ の範囲で吸収線のシフトが観測されない。また、図2・6から、 $H_0 \parallel b$ の場合の各吸収線が、 $H_0 \parallel a$ の場合のどの吸収線に対応しているかがあきらかになった。

図2・7は、測定温度4.2 Kと1.7 Kにおける、 $H_0 \parallel a$ の場合の、群Cの吸収線の磁場による変化である。4.2 Kにおいては、外部磁場の増加に伴って、吸収線のエネルギー位置は長波長側へシフトする。また、22 kOeの外部磁場の下での吸収線の偏光特性は、無磁場の場合の吸収線の偏光特性と同じである。1.7 Kの場合には、吸収線は4.2 Kの場合とは全く異なる磁場変化を示す。磁場領域 $H_0 < 7$  kOeにおいては、外部磁場の増大に伴

なつて、 $R_1$ 線と $R_3$ 線は低エネルギー側へシフトするが、 $R_4$ 線は高エネルギー側へシフトする。磁場領域  $14 \text{ kOe} > H_0 > 7 \text{ kOe}$  においては、吸収線のエネルギー位置の磁場変化は、上述の  $H_0 < 7 \text{ kOe}$  の場合とは逆になる。すなわち、磁場の増大に伴なつて、 $R_1$ 線と $R_3$ 線は高エネルギー側へシフトし、 $R_4$ 線は低エネルギー側へシフトする。磁場領域  $22 \text{ kOe} > H_0 > 14 \text{ kOe}$  においては、吸収線のエネルギー位置は磁場シフトをほとんど示さない。 $R_2$ 線は、測定温度  $1.7 \text{ K}$ 、磁場領域  $H_0 > 8 \text{ kOe}$  において観測可能である。 $H_0 \parallel a$ 、測定温度  $1.7 \text{ K}$  における群Cの吸収線の偏光特性は、表2・15に示した。

測定温度  $4.2 \text{ K}$  における、 $H_0 \parallel c$  の場合の吸収線の磁場変化を図2・8に示した。磁場領域  $H_0 < 15 \text{ kOe}$  においては、外部磁場の増大に伴なつて、 $R_1$ 線と $R_3$ 線は低エネルギー側へシフトし、磁場領域  $H_0 > 20 \text{ kOe}$  においては、 $R_1$ 線と $R_3$ 線は高エネルギー側へシフトする

。測定温度 4.2 K、22 kOe の外部磁場の下における、群 C の吸収線の偏光特性を、表 2・16 に示した。

つぎに、R'線について述べる。磁場領域  $H_0 < 22$  kOe における図 2・8 の吸収線は、 $E \parallel c$ 、 $H \parallel a \pm b$  なる偏光の下で得られたものである。この場合には、R'線は観測出来なかった。一方、図 2・1 より、 $E \parallel a \pm b$ 、 $H \parallel c$  なる偏光の下では、R'線が観測可能であり、 $E \parallel a$ 、 $H \parallel b$  なる偏光の下で、R'線の吸収強度が最大であることがわかる。以上を、表 2・17 にまとめた。表 2・17 より、R'線は電気双極子による遷移であると結論した。

図 2・5 より、 $H_0 \parallel b$ 、測定温度 4.2 K の場合に、R'線は磁場領域  $H_0 > 10$  kOe において観測不能であり、 $H_0 \parallel b$ 、測定温度 1.7 K の場合には、磁場領域  $H_0 > 3$  kOe において観測不能になることがわかる。 $H_0 \parallel a$ 、測定温度 1.7 K の場合には、R'線は磁場領域  $H_0 > 18$  kOe において観測不能である。

## 2.7 $\text{Cr}^{3+}$ イオンの吸収線 (解析をうむに討論)

2.7.1  $H_0 = 0$

$\text{DyCrO}_3$  の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線と同じく、  
 $\text{YCrO}_3$ 、 $\text{ErCrO}_3$ 、および  $\text{HoCrO}_3$  においても、  
 約  $13700 \text{ cm}^{-1}$  に三本ないし四本の磁気双極子遷移による吸収線が観測されている。  
 2.5 に述べた、励起子吸収線の偏光特性、および吸収強度比の理論と、これら  $\text{RCrO}_3$  の吸収線の偏光特性、および吸収強度比との一致より、これらの吸収線は、局在した一個の  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの励起によるものではなく、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンの励起子吸収線であるとされている。そこで、 $\text{DyCrO}_3$  の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線もまた同じ起因の励起子吸収線であろうと予想し、つぎに示すような実験と理論との比較を行なった。 $R'$  線の起因については、本節の終りに述べる。

2.1 で述べたように、 $T_{N_1} > T > 10 \text{ K}$  なる温度領域においては、 $\text{DyCrO}_3$  中の  $\text{Cr}^{3+}$  イオン

のスピン配列は  $G_z F_x$  型であり、 $T < 10\text{ K}$  なる温度領域では、低温になるにつれて、弱強磁性による  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの磁気モーメントは、 $a$   $b$  面内で  $a$  軸から  $b$  軸方向に回転する。しかし、表 2・13 に示した  $4.2\text{ K}$  と  $1.7\text{ K}$  における  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線の偏光特性は、表 2・7 に示した  $G_z F_x C_y$  型スピン配列の下での励起子吸収線の選択則と矛盾しない。ここで、 $a$  偏光 ( $H \parallel a$ ) で観測されるはずである  $R_2$  線は、吸収強度が弱いために観測不能になっていると考えた。また、表 2・13 に示した  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線の偏光特性は、表 2・7 に示した常磁性状態と  $G_y A_x C_z$  型スピン配列における励起子吸収線の選択則や、 $G_x F_z A_y$  型スピン配列における励起子吸収線の選択則と矛盾していることがわかる。このことから、 $\text{DyCrO}_3$  の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線は、 $G_z F_x C_y$  型スピン配列の下での  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの励起子吸収線であると結論した。表 2・11 と表 2・13 との比較より、励起子吸収線  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  と、励起子波動函数には

、つぎのような対応があることがわかる。

$$R_1 \longleftrightarrow \Psi^-(B_g)$$

$$R_2 \longleftrightarrow \Psi^-(A_g)$$

$$R_3 \longleftrightarrow \Psi^+(A_g)$$

$$R_4 \longleftrightarrow \Psi^+(B_g) \quad (2.22)$$

つぎに、表 2.13 と表 2.11、および式 (2.11) との対応から、エネルギー伝達行列要素  $v_{ij}$  を求める。表 2.11 からわかるように、b 偏光 ( $H \parallel b$ ) を用いた場合の  $\Psi^+(B_g)$  状態と  $\Psi^-(B_g)$  状態の吸収強度比  $I(\Psi^+(B_g)) / I(\Psi^-(B_g))$  は、c 偏光を用いた場合の同じ値  $I(\Psi^+(B_g)) / I(\Psi^-(B_g))$  の逆数である。一方、実験によると、b 偏光を用いた場合の  $R_4$  線と  $R_1$  線の吸収強度比  $I(R_4) / I(R_1)$  は 0 であり、c 偏光を用いた場合の両者の比は 1 のオーダーである。同様の矛盾は  $YCrO_3$  の励起子吸収線の場合にも観測されている<sup>9)</sup>。

$G_x F_z A_y$  型スピニ配列をもつ  $YCrO_3$  と  $ErCrO_3$  ( $T > 9\text{ K}$ )、および  $G_z F_x C_y$  型スピニ配列をもつ  $HfCrO_3$  の四本の励起子吸収線は、高エネ



ルギー側の二本の吸収線のエネルギー間隔と、低エネルギー側の二本の吸収線のエネルギー間隔がほぼ等しい。いずれの場合にも、高エネルギー側の二本の吸収線は、 $\Psi^+(A_g)$  と  $\Psi^+(B_g)$  に対応し、低エネルギー側の二本は、 $\Psi^-(A_g)$  と  $\Psi^-(B_g)$  に対応する。これらのことは、スピンの反平行を向いた  $Cr^{3+}$  イオン間のエネルギー伝達 ( $G_z F_x C_y$  型スピン配列の場合には  $\nu_{14}$ 、 $G_x F_z A_y$  型スピン配列の場合には  $\nu_{12}$ ) はスピン禁制であり、その行列要素は非常に小さい ( $< 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) ことを考えると容易に理解出来る。すなわち、式 (2.11) と式 (2.13) より、高エネルギー側の二本の吸収線の間のエネルギー間隔と、低エネルギー側の二本の吸収線の間のエネルギー間隔は、 $G_z F_x C_y$  型スピン配列の場合は  $|\nu_4 - \nu_1|$ 、 $G_x F_z A_y$  型スピン配列の場合には  $|\nu_4 - \nu_1|$  で与えられる。

以上のことが  $DyCrO_3$  の励起子吸収線にもあてはまると仮定する。  $R_3$  線と  $R_4$  線がほぼ縮退していることに注目すると、 $R_2$  線と  $R_1$  線もは

ば縮退していることになる。このことと、式 (2.11) との比較より、 $\nu_4 \approx 0$ 、 $\nu_4 \approx \nu_1$  を得た。 $\nu_4 \approx \nu_1$  より、 $\nu_3 \approx 0$ 、 $\nu_2 \neq 0$ 、あるいは、 $\nu_3 \neq 0$ 、 $\nu_2 \approx 0$  が得られる。 $\nu_3$  は、スピンの互いに平行に向いた  $\text{Cr}^{3+}$  イオン間のエネルギー伝達行列要素、すなわち、スピン許容エネルギー伝達行列要素であり、 $\text{YCrO}_3$ 、 $\text{ErCrO}_3^{(10)}$ 、および  $\text{HoCrO}_3^{(10)}$  の場合には、すべて、 $0.1 \text{ cm}^{-1}$  のオーダーである。そこで、筆者は  $\nu_2 = 0$  とし、 $R_1$  線と  $R_3$  線の間エネルギー間隔より、 $\nu_3 = 0.25 \text{ cm}^{-1}$  とした。

a 偏光を用いた場合の、 $R_2$  線と  $R_3$  線との吸収強度比  $I(R_2)/I(R_3)$  は 0 である。これと表 2.11 との比較より、 $\beta_+ = 0$  を得た。これは  $\nu_3$  の虚数部が 0 であることを意味している。このことから  $\beta_- = 0$  を得た。なお、b 偏光の下での  $R_4$  線と  $R_1$  線の吸収強度比  $I(R_4)/I(R_1)$  は理論的には  $\sin^2(\frac{\beta_-}{2})/\cos^2(\frac{\beta_-}{2})$  で与えられるので、実験による吸収強度比が 0 であることと、上述の結果は矛盾していない。

$G_x F_x C_y$  型スピン配列において、 $C_y$ 成分があるとした場合のスピン許容エネルギー伝達行列要素  $v_{12}$  は、 $C_y$ 成分の大きさの尺度であるとされている<sup>9)</sup>。  $DyCrO_3$  においては、 $v_{12} \approx 0$  である。このことは、 $DyCrO_3$  中の  $Cr^{3+}$  イオンのスピン配列が  $C_y$  成分をほとんど持たないことを示すものであるう。

## 2・7・2 $H_0 \neq 0$

[A]  $H_0 \parallel b$  : 図 2・5 に示した励起子吸収線の磁場変化は、磁化の大きさの磁場変化に類似している。励起子吸収線のエネルギー位置は、 $H_0 > H_{0s}$  なる磁場領域ではほとんど変化せず、磁化の大きさも、ある一定の大きさ以上の外部磁場の下では変化を示さない。図

2・9 に、実験による吸収線のエネルギー位置の磁場変化と、同じく実験による磁化の大きさの磁場変化とを示す。図 2・9 の縦軸は変化量の最大値が 1 とするよう規格化したものである。図 2・9 の実線は、 $g_b = 1.7$  として、

$D_y^{3+} - D_y^{3+}$ 間相互作用を無視した場合の、 $D_y^{3+}$ イオンによる磁化の大きさの計算結果である。

図2・6に示した励起子吸収線のエネルギー位置の $\theta'$ 依存性も、計算により求められた $D_y^{3+}$ イオンによる磁化の大きさに類似している。図2・10に、 $D_y^{3+}$ イオンの異方軸と $b$ 軸とのなす角 $\theta''$ を $\pm 30^\circ$ とし、 $D_y^{3+}$ イオンの $g$ 値の最大値を1.8、異方軸に垂直な方向の $g$ 値を0として計算した $D_y^{3+}$ イオンによる磁化の大きさと、実験から求めた吸収線のエネルギー位置の磁場変化を示した。図2・10の縦軸は変化量の最大値を1として規格化したものである。

以上のような、励起子吸収線のエネルギー位置の磁場依存性と、磁化の大きさの磁場依存性との類似より、 $H_b \parallel b$ の場合には、吸収線は何らかの形の $D_y^{3+} - G^{3+}$ 間相互作用を受けていると結論した。 $H_0 > H_{0s}$ なる磁場領域において、 $D_y^{3+}$ イオンによる磁化が一方向を向くことにより生ずる反磁場が、上述の結論に影響を及ぼさないということも、本節の終りに述

べる。

$D_y^{3+}-C_r^{3+}$ 間相互作用として、つぎの三種類のものを考えた。

(1)  $c$  軸方向を向いている  $C_r^{3+}$  スピンと、 $b$  軸方向を向いている  $D_y^{3+}$  イオンの磁気モーメントとの間の反対称交換相互作用

(2)  $C_r^{3+}$ スピンの  $C_y$  成分と、 $b$  軸方向を向いている  $D_y^{3+}$  イオンの磁気モーメントとの間の対称交換相互作用

(3) 弱強磁性軸の回転により生ずる  $C_r^{3+}$ スピンの  $b$  軸方向の成分と、 $D_y^{3+}$  イオンの磁気モーメントとの間の対称交換相互作用

2・6で、 $C_r^{3+}$ スピンの  $C_y$  成分が非常に小さいことを示した。このことから、(2)の機構は無視出来るとした。(3)はつぎの理由から排除出来る。磁気トルクの測定<sup>27)</sup>によると、10 K以下の低温において、 $a$   $b$  面内で  $a$  軸から  $b$  軸に回転する  $C_r^{3+}$  イオンの弱強磁性モーメントの回転角  $\theta_w$  は温度により変化する。測定温度 4.2 Kにおいては、 $\theta_w$  は  $9.6^\circ$  土

1.9°であり、1.5 Kにおいては、 $14.6^\circ \pm 1.9^\circ$ である。相互作用(3)は  $\sin \theta_w$  に比例するので、その大きさは温度により変化すると考えられる。一方、外部磁場による励起子吸収線のシフトの大きさは、 $H_0 > H_{0s}$  なる磁場領域の下では、測定温度4.2 Kと1.7 Kの場合とで相異は認められなかった。

つぎに、(1)の機構を考える。ここで、基底状態と励起状態における  $\text{Cr}^{3+}$  スピンはともに c 軸方向を向いており、 $H_0 > H_{0s}$  なる磁場領域において、 $\text{Dy}^{3+}$  イオンの磁気モーメントは b 軸方向を向き、反対称交換相互作用、 $\sum_r d [S_r(C_r) \times S_r(D_r)]$ 、の定数  $D$  ( $\sum_r d_{\parallel}$ ) は a 軸方向を向いているとした。また、基底状態の  $\text{Cr}^{3+}$  スピン  $S(C_r)$  に対する反対称交換相互作用定数と、励起状態の  $\text{Cr}^{3+}$  スピン  $S'(C_r)$  に対する反対称交換相互作用定数は同じ大きさ  $D$  をもつと仮定した。この仮定は粗いものではあるが、 $D$  (または  $d$ ) の大よその見積りを得る上では問題はないと考えた。

いま、c軸方向を向いた有効磁場、

$\frac{1}{g\mu_B} \langle D \times S(D) \rangle$  を考え、式(2.21)を適用する。ただし、2.7.1で述べたよう

に、 $\nu_{14} = 0$ 、 $\nu_+ = \nu_- = 8\nu_3 = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ 、

$\beta_+ = \beta_- = 0$ 、とする。これらを用いると、エネルギー行列はつぎのようになる。

	$\Psi^+(A_g)$	$\Psi^+(B_g)$	$\Psi^-(B_g)$	$\Psi^-(A_g)$
$\Psi^+(A_g)$	$E_0(0) + 2.0$	$\frac{D}{2}$	0	0
$\Psi^+(B_g)$	$\frac{D}{2}$	$E_0(0) + 2.0$	0	0
$\Psi^-(B_g)$	0	0	$E_0(0) - 2.0$	$\frac{D}{2}$
$\Psi^-(A_g)$	0	0	$\frac{D}{2}$	$E_0(0) - 2.0$

(2.23)

式(2.23)と図2.5との比較より、 $D = 4 \text{ cm}^{-1}$ 、すなわち、 $d_{ij} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ を得た。Tsushima達は $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の磁気トルク測定の結果から、 $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 間の交換相互作用の定数をつぎのように求めた。<sup>26)</sup>  $J_{12} = 17.4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $J_{13} = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ 、 $J_{14} = 18.9 \text{ cm}^{-1}$ 、 $|d'| = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ 。ここで、交換相互作用のハミルトニアンはつぎのようにおいた。

$$\mathcal{H}_{\text{ex}}(\text{Cr}-\text{Cr}) = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_{i,j} d'_{ij} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (2.24)$$

$\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$  間交換相互作用定数と  $\text{Dy}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$  間反対称交換相互作用定数  $d_{ij}$  を比較すると、 $d_{ij}$  の大きさが  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  は少し大きすぎるように思われる。また、式 (2.23) より、 $\Psi^+(A_g)$  状態は  $\Psi^+(B_g)$  状態とのみ混合し、 $\Psi^-(A_g)$  状態は  $\Psi^-(B_g)$  状態とのみ混合することがわかる。一方、表 2.14 に示したように、22 kOe の外部磁場の下で、 $R_1$  線は  $a$  偏光の下で強く観測され、 $R_3$  線は  $b$  偏光の下で強く観測される。これは、 $\Psi^+(A_g) - \Psi^+(B_g)$  間の混合、および  $\Psi^-(A_g) - \Psi^-(B_g)$  間の混合のみからは説明出来ない。さらに、 $H_0 > H_{0s}$  なる磁場領域における、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線のエネルギー重心は、無磁場の場合のエネルギー重心より、 $1.0 \text{ cm}^{-1}$  だけ低エネルギー側にずれている。このことも、(1) の機構からは説明出来ない。そこで、(1) の機構も、図 2.7 に示した励起子吸収線の磁場変化の原因ではないと結論した。

つぎに、 $\text{Dy}^{3+}$  イオンの磁化による  $\text{Cr}^{3+}$  スピンの



再配列を考えることにより、励起子吸収線の磁場変化の説明を試みる。ここで考えるスピン再配列は、(3)の機構で考えた弱強磁性モーメントのみの回転ではなく、スピン配列  $G_z F_x$  型から  $G_x F_z$  型への再配列である。Sugano 達は、スピン再配列を生じた場合には、各偏光 ( $H \parallel a, H \parallel b, H \parallel c$ ) の下での励起子吸収線の吸収強度がスピンの回転に伴って変化することを、理論的にも実験的にも示した<sup>9</sup>。図 2.5 によると、 $H_0 > H_{0s}$  なる磁場領域における  $a$  偏光の下での励起子吸収線の吸収強度の総和は、無磁場の場合の吸収強度の総和より数パーセント減少している。このことは、 $H \parallel b$  の場合に  $C_r^{3+}$  スピンが再配列を生じることを示す一つの証拠であるのかも知れない。現在のところでは、 $D_2^{3+}$  イオンの磁化による  $C_r^{3+}$  スピンの再配列については、これ以上議論しない。さらに詳細な議論をするためには、励起子吸収線の吸収強度の、光電測光による精密な測定が必要であると思われる。

上述の議論では、励起状態のスピンの方角は基底状態のスピンの方角に平行であると仮定してきた。もしも、励起状態における異方性エネルギーが交換相互作用よりも大きく、異方軸の方角が励起状態のスピンに対する分子場の方角と異なっているならば、上の仮定は正しくない。この仮定をくずすならば、 $H_0 \parallel b$  の場合の励起子吸収線の磁場変化を説明するいろいろの方法が考えられるであろう。しかし、上の仮定をくずすような実験的証拠はなに一つないので、本論文ではそのような可能性については検討しなかった。

最後に、 $H_0 > H_{0s}$  なる外部磁場の下で、 $D_y^{3+}$  イオンによる磁化が  $b$  軸方向を向いたことにより生じる反磁場の大きさについて論じる。結晶の表面に出来た磁荷による、結晶中の任意の場所  $r'$  における反磁場の大きさ  $H_a$  は、つぎのように書ける。

$$H_a(r') = \int \frac{\sigma_m(r) (r' - r)}{|r' - r|^3} dS \quad (2.25)$$

ここで、 $r$  は結晶の表面の  $dS$  をあうわすべし

トルであり、 $\sigma_m(r)$  は位置  $r$  における表面磁荷の密度をあらわす。 $\sigma_m$  は磁化  $I$  とつぎの関係がある。

$$\sigma_m(r) = I \cdot n \quad (2.26)$$

ここで、 $n$  は位置  $r$  における面の法線方向の単位ベクトルである。

式 (2.25) を計算するために、 $DyCrO_3$  結晶として、図 2.11 に示すような直方体を考えた。図中、 $a$ 、 $b$  は、それぞれ、結晶の  $a$  軸、 $b$  軸をあらわす。結晶の中心を原点として、図 2.11 のように、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸をとる。 $xz$  面、 $yz$  面において、表面磁荷密度  $\sigma_m$  が場所に依らない一定値をもつとすると、反磁場の大きさは容易に計算出来る。表 2.18 に、図 2.11 の  $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $E$  の各点における反磁場の大きさを示す。ただし、 $DyCrO_3$  結晶中の一個の  $Dy^{3+}$  イオンの磁気モーメントの大きさは  $10 \mu_B$  であり、その方向は  $a$   $b$  面内で  $b$  軸から  $+30^\circ$  または  $-30^\circ$  傾むいているとした。2.6 に述べたように、4.2 K

における  $H_0$  は  $10 \text{ kOe}$ 、 $1.7 \text{ K}$  における  $H_0$  は  $4 \text{ kOe}$  であるので、 $D_y^{3+}$  イオンの磁化により生ずる反磁場は、本節のはじめにのべたような議論をする場合には、無視しても差しつかえないと考えた。

[B]  $H_0 \parallel a$  : 測定温度  $4.2 \text{ K}$  においては、外部磁場を  $a$  軸に平行に印加しても、励起子吸収線の偏光特性は、無磁場の場合と変わりがなく、エネルギー位置も小さな磁場シフトを示すのみである。励起子吸収線の偏光特性に変化がないのは、表 2.12 に示したように、 $H_0 \parallel a$  の場合の  $D_y \text{ CrO}_3$  の対称操作は、無磁場の場合の対称操作と同じであることに対応している。

一オ、表 2.15 に示した、測定温度  $1.7 \text{ K}$ 、磁場領域  $0 < H_0 < 4 \text{ kOe}$  における励起子吸収線の偏光特性は、表 2.7 に示した  $G_2 F_x C_y$  型スピン配列の場合の撰択則とは一致しない。このことは、この磁場領域においては、 $C_r^{3+}$

スピンの  $G_z F_x C_y$  型スピン配列とは異なる配列を有することを示唆するものと思われる。磁場領域  $H_0 > 14 \text{ kOe}$  においては、励起子吸収線の偏光特性とエネルギー位置は、ともに磁場により変化しない。表 2.15 と表 2.7 との比較より、磁場領域  $H_0 > 14 \text{ kOe}$  における励起子吸収線の偏光特性は、 $G_z F_x C_y$  型スピン配列を有する  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの励起子吸収線の選択則に一致することがわかる。以上のことから、無磁場の場合に  $G_z F_x$  型スピン配列を有する  $\text{Cr}^{3+}$  スピンは、磁場領域  $0 < H_0 < 14 \text{ kOe}$  においては、 $G_z F_x$  型スピン配列からずれたスピン配列を有し、磁場領域  $H_0 > 14 \text{ kOe}$  において、再び  $G_z F_x C_y$  型スピン配列を有すると結論した。8 kOe の外部磁場を境にして、励起子吸収線の磁場によるシフトの方向が逆転することは、上述の推論の一つの根拠となった。

つぎに、測定温度 1.7 K における励起子吸収線の磁場依存性に及ぼす  $\text{D}^{3+}$  イオンの磁気モーメントの影響について論ずる。2.4 でのベ

たように、 $H_0 \parallel a$  の場合の  $Dy^{3+}$  イオンの  $g$  値、 $g_a$  は 6 より小さい値をもつ。いま、 $H_0 \parallel b$ 、測定温度 1.7 K において励起子吸収線のエネルギー位置の磁場シフトが飽和する値  $H_{0s}$  は 4 kOe であり、 $g_b \approx 1.7$  であることに着目し、 $g_a = 5$  と仮定すると、 $H_0 \parallel a$ 、測定温度 1.7 K の場合の励起子吸収線のエネルギー位置の磁場シフトは、 $H_0 > 1.3$  kOe なる磁場領域で飽和することが予想される。一方、実験によると、励起子吸収線のエネルギー位置は、 $H_0 > 1.4$  kOe なる磁場領域において磁場シフトを示さない。この両者の一致は、1.7 K においては、 $H_0 \parallel a$  の場合にも、 $Dy^{3+}$  イオンの磁気モーメントが励起子吸収線のエネルギー位置や偏光特性に影響を及ぼしていることを示すものである。

[C]  $H_0 \parallel c$  : 図 2.8 によると、 $R_1$  線と  $R_3$  線のエネルギー位置は、1.5 kOe の外部磁場を境にして、磁場によるシフトの方向が逆転す

る。この現象は、一見、磁化測定により見出された  $16 \text{ kOe}$  で完了する  $G_z F_x$  型スピン配列から  $G_x F_z A_y$  型スピン配列へのスピン配列転移と関連しているように思われる。しかしながら、表2・16に示した  $20 \text{ kOe}$  の外部磁場の下での励起子吸収線の偏光特性は、表2・7に示した  $G_x F_z$  型スピン配列を有する  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの励起子吸収線の選択則と一致しない。この磁性測定と光学測定との不一致の原因は現在のところ不明である。

〔D〕  $R'$  線： $R'$  線は、測定温度  $4.2 \text{ K}$  と  $1.7 \text{ K}$  において、励起子吸収線 ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  線) のエネルギー中心から  $16 \text{ cm}^{-1}$  低エネルギー側に観測される。 $R'$  線の吸収の形は非対称であり、 $R'$  線の吸収ピークの低エネルギー側では、吸収強度は急激に減少し、高エネルギー側では長い尾を引いている。 $R'$  線は  $E \parallel a$  で最も強く観測される電気双極子遷移であり、外部磁場を  $b$  軸に平行に印加すると、 $R'$

線の吸収強度は磁場の増大に伴なって減少する。とくに、 $H_0 > H_{0s}$ なる磁場領域においては、 $R'$ 線は観測不能となる。これらのことから、つぎに示すように、 $R'$ 線は $Cr^{3+}$ イオンの励起子と $Dy^{3+}$ イオンのスピンフリップとの同時励起による遷移であると結論した。

$Cr^{3+}$ イオンの励起子と希土類イオンのスピンフリップとの同時励起による遷移は、 $ErCrO_3$ の吸収スペクトル<sup>10)</sup>や、 $EuAlO_3:Cr^{3+39)}$ 、 $Eu_3Ga_5O_{12}:Cr^{3+40)}$ 、 $TbAlO_3:Cr^{3+41)}$ の発光スペクトル中に見出されている。このような励起子と希土類イオンのスピンフリップの同時励起のハミルトニアニとしては、つぎのような形のものが提案されている<sup>39)</sup>。

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} P_{ij} a_i^* S_j \quad (2.27)$$

ここで、 $a_i^*$ は $i$ サイトの $Cr^{3+}$ イオンの励起子の生成演算子であり、 $S_j$ は $j$ サイトの希土類スピンの消滅演算子である。また、 $P_{ij}$ は相互作用のパラメーターである。式(2.27)より、 $Dy^{3+}$ スピンの向きと $Cr^{3+}$ スピンの向きが互



いに直角を向くと、遷移モメントは0になることがわかる。このことは、 $H_0 \parallel b$ の場合に、 $H_0 > H_{0s}$ なる磁場領域において、 $R'$ 線の吸収強度が0になることと対応している。また、測定温度1.7 K、 $H_0 \parallel a$ 、磁場領域 $H_0 > 1.8 \text{ kOe}$ において、 $R'$ 線は観測出来ない。このことは、この磁場領域において、 $D_y^{3+}$ イオンの磁化が飽和していることを示すものであろう。

表2・10に示したように、励起子の分散は $\nu_{ij}$ と、 $\nu_{ii}^a$ および $\nu_{ii}^b$ であらわされる。2・7・1に示したように $|\nu_{ij}|$ はたかだか0.1  $\text{cm}^{-1}$ のオーダーであるので、 $R'$ 線が $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 線のエネルギー中心より16  $\text{cm}^{-1}$ 低エネルギー側にあることを説明するには、 $\nu_{ii}^a$ や $\nu_{ii}^b$ は1  $\text{cm}^{-1}$ のオーダーでなければならぬ。| $\nu_{33}$ |が0.25  $\text{cm}^{-1}$ であり、隣接単位胞間の同じサイトの $\text{Cr}^{3+}$ イオン間距離が、同一単位胞内の1-3の $\text{Cr}^{3+}$ イオン間距離にほぼ等しいことを考えると、この $\nu_{ii}^a$ と $\nu_{ii}^b$ の値は異常に

大きなものに思える。この理由については、  
現在のところ不明である。

## § 3 まとめ

$\text{CsCrミョウバン}$  と  $\text{DyCrO}_3$  の赤色部における吸収線の研究を、液体He温度と液体H<sub>2</sub>温度で行なった。

$\text{CsCrミョウバン}$  の吸収線 (R線) の研究においては、つぎのことを目的とした。

(1) 磁氣的に希釈されてはいないが、磁気イオン間相互作用が弱い ( $T_N \sim 10^{-2} \text{K}$ )  $\text{CsCrミョウバン}$  の吸収線には、磁気イオン間相互作用を考慮に入れていない強結晶場理論を基とする有効ハミルトニアンの理論がどの程度有効であるのかを知ること。

(2) クロムミョウバンをR線の数で分類する分光学的分類法によると、 $\text{CsCrミョウバン}$  は (II) に属する。(I) に属する  $\text{TlCrミョウバン}$  のR線の励起状態は、すでにKoshizuka<sup>(4)33)</sup> 達により研究されているので、(II) に属する  $\text{CsCrミョウバン}$  のR線の励起状態の性格を求め、(I) のクロムミョウバンと (II) のクロムミョウバンの違いが何に依っているか

をあきらかにすること。

CsCrミョウバンのR線のゼーマン効果の研究からは、つぎのような結果を得た。

(1) 20 Kでの実験においては、ゼーマン分裂したR線の成分間の相対強度と、有効ハミルトニアンの理論を基とした、計算による吸収線のゼーマン成分の相対強度との一致は良い。ただし、1・3 Kにおいては、計算によると観測されないはずである $\Delta M_s = 2$ の吸収線が、実験では強く観測される場合がある。

(2) R線は、八面体結晶場を受けているCr<sup>3+</sup>イオンの基底状態 ${}^4A_2$ から、励起状態 ${}^2E$ がスピンの軌道相互作用と三回対称結晶場との相乗作用により分裂した二つのクラマース二重環のうちの一つ、 $\bar{E}({}^2E)$ への磁気双極子遷移によるものである。 $\bar{E}({}^2E)$ 状態と $2\bar{A}({}^2E)$ 状態の間のエネルギー間隔は、 $3.5 \text{ cm}^{-1}$ よりも大きいと予測されるが、 $2\bar{A}({}^2E)$ 状態のエネルギー位置が $\bar{E}({}^2E)$ 状態のエネルギー位置よりも高エネルギー側にあるのか、位

エネルギー一側にあるのかはわからなかった。

(3)  $27 \text{ kOe}$ 以下の外部磁場の下では、外部磁場を結晶のどの方向に印加しても、R線の励起状態の量子化軸は  $C_3$  軸に一致する。また、R線の励起状態の  $g$  値の最大値は  $2.7$  である。自由イオンのハミルトニアンと八面体結晶場を無摂動項とし、三回対称結晶場、スピン軌道相互作用、およびゼーマン項を摂動項として、三次の摂動まで取り入れて計算を行なったが、R線の励起状態の  $g$  値の最大値が  $2.7$  であることを説明することは出来なかった。

今後は、パルス強磁場等を用いることにより、 $2A(^2E)$  状態のエネルギー位置を求め、分光学的分類法による (I) のクロムミョウバンと (II) のクロムミョウバンの相異が何に由来するかを考察することや、R線の励起状態の  $g$  値の最大値が  $2.7$  であることを説明するために、四次以上の摂動を取り入れること等が考えられよう。

$DyCrO_3$ の吸収線の研究においては、つぎのことを目的とした。

- (1) 無磁場の場合の、 $Cr^{3+}$ イオンによる吸収線の研究から求められる、 $DyCrO_3$ 中の $Cr^{3+}$ イオンのスピン配列は、中性子線回折等の実験から求められた $Cr^{3+}$ イオンのスピン配列、 $G_z F_x C_y$ 型とは矛盾しないかを確かめること
- (2)  $Cr^{3+}$ イオン— $Cr^{3+}$ イオン間のエネルギー伝達行列要素の大きさを求めること
- (3)  $Dy^{3+}$ イオン— $Cr^{3+}$ イオン間相互作用が吸収線にどのような影響を及ぼしているかを調べ、 $Dy^{3+}$ イオン— $Cr^{3+}$ イオン間相互作用の大きさや性格を求めること

$DyCrO_3$ の吸収線の研究からは、つぎのことがあきらかになった。

- (1) 無磁場の場合の、赤色部における $Cr^{3+}$ イオンの吸収線の偏光特性は、 $G_z F_x C_y$ 型スピン配列の下での $Cr^{3+}$ イオンの励起子吸収線の偏光特性と矛盾しない。
- (2) 無磁場の場合、単位胞内で互いに平行

なスピンを有する  $\text{Cr}^{3+}$  イオン間のエネルギー伝達行列要素の大きさは  $0.25 \text{ cm}^{-1}$  であり、反平行なスピンを有する  $\text{Cr}^{3+}$  イオン間のエネルギー伝達行列要素の大きさはほぼ  $0 \text{ cm}^{-1}$  である。

(3) 外部磁場  $H_0$  を結晶の  $b$  軸に平行に印加した場合には、 $\text{Dy}^{3+}$  イオン— $\text{Cr}^{3+}$  イオン間相互作用が  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの励起子吸収線の磁場シフトに大きな影響を及ぼす。この  $\text{Dy}^{3+}$  イオン— $\text{Cr}^{3+}$  イオン間相互作用は、 $\text{Dy}^{3+}$  イオンの磁気モーメントの影響による  $\text{Cr}^{3+}$  スピンのスピン配列転移であろうと推論した。同様の効果は、 $1.7 \text{ K}$  において、 $H_0 \parallel a$  の場合にも観測出来た。

(4)  $\text{Dy}^{3+}$  スピンのスピンフリップと  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの励起子との同時励起による電気双極子遷移が、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンの励起子吸収線より  $16 \text{ cm}^{-1}$  低エネルギー側に観測される。

(5) 外部磁場を、結晶の  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸に平行に印加した場合の  $\text{Dy}^{3+}$  イオンの基底状態の  $g$  値、 $g_a$ 、 $g_b$ 、 $g_c$  は、 $g_a < 6$ 、 $g_b \sim 17$

・  $g_c < 1$  である。

今後は、 $D_y^{3+}$ イオンの磁気モーメントによる  $Cr^{3+}$ スピンのスピン配列転移を、理論的に定量的な扱いかいを行ない、実験と比較し、 $D_y^{3+}$ イオン— $Cr^{3+}$ イオン間相互作用の大きさを求めることや、 $Cr^{3+}$ イオン— $Cr^{3+}$ イオン間のエネルギー伝達行列要素  $v_{ij}$  の磁場依存性をあきらかにすること、また、 $R'$ 線を温度変化しながら測定し、図2・1d等に観測される磁気量子を伴う励起子吸収帯の温度変化との違いをあきらかにすること等が考えられよう。



## 謝 辞

本研究の遂行には、終始、辻川郁二先生の御指導と御激励を載いたことを深く感謝します。理論面では、村尾剛先生に御指導御教示載いた。

$\text{CsCrMnO}_3$  の研究にあたっては、実験、理論両面で、阪敏朗先生、小林はな子先生、腰塚直己氏、玉谷正昭氏、加藤聡子氏をはじめとする辻川研のオ々に多大の御指導御協力をいただいた。

$\text{DyCrO}_3$  の研究にあたっては、実験面では主に、NHK基礎研究所、青柳淳先生、理論面では主に、東大物性研、菅野暁先生に御指導御教示いただいた。NHK基礎研究所、対馬国郎先生には結晶を提供して載いた外、 $\text{DyCrO}_3$  の磁性に関し、多くの御討論、御教示をいただいた。その他、NHK基礎研究所、上杉光夫氏、梶浦正子氏、佐々木正史氏、寺西暎夫氏、佐藤勝昭氏、玉城孝彦氏には、主に実験面で御協力いただいた。

また、日立中央研究所、品川公成氏には、多くの有益な討論をしていただいた。

以上のオ々に深い感謝の意を表したい。

## 文 献

- (1) Y. Tanabe and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan 9 (5) (1954) 753.
- (2) Y. Tanabe and S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan 9 (5) (1954) 766.
- (3) L.E. Orgel: J. chem. Phys. 23 (1955) 1819.
- (4) Y. Tanabe and H. Kamimura: J. Phys. Soc. Japan 13 (4) (1958) 394.
- (5) S. Sugano and I. Tsujikawa: J. Phys. Soc. Japan 13 (8) (1958) 899.
- (6) S. Sugano and Y. Tanabe: J. Phys. Soc. Japan 13 (8) (1958) 880.
- (7) R.L. Greene, D.D. Sell, W.M. Yen, and A.L. Schawlow:  
Phys. Rev. Letters 15 (1965) 656.
- (8) J.W. Allen, R.M. Macfarlane, and White: Phys. Rev. 179 (1969) 523.
- (9) S. Sugano, K. Aoyagi, and K. Tsushima: J. Phys. Soc. Japan 31 (3) (1971) 706.
- (10) R.S. Meltzer: Phys. Rev. B2 (1970) 2398.
- (11) R. Finkelstein and Van Vleck: J. chem. Phys. 8 (1940) 790.
- (12) P. Jacquignonot, L. Couture, and I. Tsujikawa: Conference de Physique des  
Basses Températures Paris (1955).
- (13) D.L. Kraus and G.C. Nutting: J. chem. Phys. 9 (1941) 133.
- (14) N. Koshizuka, T. Ban, and I. Tsujikawa: J. Phys. Soc. Japan 30 (2) (1971) 470.
- (15) H. Lipson and C.A. Beevers: Proc. Roy. Soc. (London) A148 (1935) 664.
- (16) H. Lipson: Proc. Roy. Soc. (London) A151 (1935) 347.
- (17) H. P. Klug: J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 2992.

- (18) S. Haussühl : Z. Krist. 116 (1961) 371.
- (19) B. Bleaney : Proc. Roy. Soc. A204 (1950) 203.
- (20) S. Sugano, A. L. Schawlow, and F. Varsanyi : Phys. Rev. 120 (1960) 2045.
- (21) Landolt-Bernstein 2 (8) 2-158.
- (22) M. H. L. Pryce, Phonons (ed. by R. W. H. Stevens) (1965) 403.
- (23) K. Aoyagi, A. Misu, and S. Sugano : J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 1448.
- (24) N. Koshizuka, T. Ban, I. Tsujikawa, and S. Sugano : J. Phys. Soc. Japan 25 (1968) 921.
- (25) E. F. Bertaut and J. Mareschal : J. de Phys. 29 (1968) 67.
- (26) K. Tsushima, K. Aoyagi, and S. Sugano : J. appl. Phys. 41 (1970) 1228.
- (27) K. Tsushima and T. Tamaki : Proceedings of the International  
Conference on Ferrite, Kyoto
- (28) B. Van Laar and B. A. Elemans : J. Phys. Radium 32 (1971) 301.
- (29) K. Aoyagi, K. Tsushima, and S. Sugano : Solid State Commun. 7 (1969) 229.
- (30) J. P. van der Ziel and L. G. Van Uiter : Phys. Rev. 179 (1969) 343.
- (31) R. S. Meltzer and H. W. Moos : J. appl. Phys. 41 (1970) 1240.
- (32) H. Schuchelt, S. Hüfner, and R. Faulhaber : Z. Phys. 222 (1969) 105.
- (33) N. Koshizuka, I. Tsujikawa, K. Aoyagi, and K. Tsushima : J. Phys. Soc. Japan  
28 (1970) 1456.
- (34) E. F. Bertaut : Magnetism IIA (ed. by Rado and Suhr)
- (35) E. F. Bertaut et al : J. appl. Phys. 37 (1966) 1038

- (36) K. Aoyagi, K. Tsushima, and M. Uesugi: J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 49.
- (37) H. Schuchelt, S. Hüfner, and R. Faulhaber: Z. Phys. 220 (1969) 227.
- (38) E. P. Wigner: Group Theory (Academic Press) (1957).
- (39) J. P. van der Ziel and L. G. Van Uitert: Phys. Rev. 180 (1969) 343.
- (40) J. P. van der Ziel and L. G. Van Uitert: Phys. Rev. 186 (1969) 332.
- (41) J. P. van der Ziel and L. G. Van Uitert: Solid State Commun. 7 (1969) 819.

表 1-1 クロムミョウバン  $M\text{Cr}(\text{XO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の結晶構造と R 線分裂

分光的分類法	M	X	結晶構造 <sup>*</sup>	結晶構造 <sup>#</sup>	R 線の分裂 ( $\text{cm}^{-1}$ )
I	Rb	S	$\alpha$	$\beta$	1.9
	Rb	Se	$\alpha$		4.9
	Tl	S	$\alpha$	$\beta$	2.6
	Tl	Se	.		5.8
	Cs	Se	$\alpha$		4.0
	NH <sub>4</sub>	S(h <sup>+</sup> )	$\alpha$	$\alpha$	8.2
	NH <sub>4</sub>	Se(h <sup>+</sup> )	$\alpha$	$\alpha$	10.3
	NH <sub>3</sub> OH	S	$\alpha$		23.5
II	Cs	S	$\beta$	$\beta$	
	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	S	$\beta$		
	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	Se			
III	K	S(l <sup>+</sup> )			
	NH <sub>4</sub>	S(l <sup>+</sup> )			
	NH <sub>4</sub>	Se(l <sup>+</sup> )			

\* Haussühl<sup>(19)</sup>によるもの、<sup>#</sup> Klug<sup>(17)</sup>によるもの、<sup>+</sup> h, l は、それぞれ高温型と低温型

表 1.2  $\text{CsCrMnO}_2$  の R 線の励起状態の  $g$  値

$g$	2.7	2.2	1.6	0.9	$< 0.1$
$2.7 \cos \theta$	2.7	2.2	1.6	0.9	0
$\cos \theta$	1	$\sqrt{2}/3$	$1/\sqrt{3}$	$1/3$	0

表1・3  $H_0 \parallel C_2$  における  ${}^4A_2$  のゼーマン準位と  ${}^2E$  ( ${}^2E$  または  ${}^2T_1$ ) のゼーマン準位間の磁気双極子強度。 $H_0 \parallel C_2$  に対しては、 $\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$  であり、 $a = \cos \frac{\theta}{2}$ 、 $b = \sin \frac{\theta}{2}$  を意味する。なお、 $L \parallel C_2'$  である。

単位は、 $\frac{\mu_B^2 \hbar^2}{9 [W({}^4T_2) - W({}^2E)]^2} |\langle {}^4A_2 M_S e_2 | M | \chi_0 \rangle \langle {}^4T_2 M_S M \rangle|^2$

$H \parallel H_0$

$\begin{smallmatrix} {}^2E \\ {}^4A_2 \\ M_S \end{smallmatrix}$	$\frac{1}{2}u_+$	$-\frac{1}{2}u_+$	$\frac{1}{2}u_-$	$-\frac{1}{2}u_-$
$\frac{3}{2}$	0	0	0	0
$\frac{1}{2}$	$4a^2$	$4b^2$	$4a^2$	$4b^2$
$-\frac{1}{2}$	$4b^2$	$4a^2$	$4b^2$	$4a^2$
$-\frac{3}{2}$	0	0	0	0

$H \perp H_0$

$\begin{smallmatrix} {}^2E \\ {}^4A_2 \\ M_S \end{smallmatrix}$	$\frac{1}{2}u_+$	$-\frac{1}{2}u_+$	$\frac{1}{2}u_-$	$-\frac{1}{2}u_-$
$\frac{3}{2}$	$3a^2$	$3b^2$	$3a^2$	$3b^2$
$\frac{1}{2}$	$b^2$	$a^2$	$b^2$	$a^2$
$-\frac{1}{2}$	$a^2$	$b^2$	$a^2$	$b^2$
$-\frac{3}{2}$	$3b^2$	$3a^2$	$3b^2$	$3a^2$



表 1・3 (続き)

 $H \parallel H_0$ 

$\begin{matrix} {}^2T_1 \\ {}^4A_2 \\ M_S \end{matrix}$	$\frac{1}{2}a_+$	$-\frac{1}{2}a_-$	$-\frac{1}{2}a_+$	$\frac{1}{2}a_-$	$\frac{1}{2}a_0$	$-\frac{1}{2}a_0$
$\frac{3}{2}$	$3(2-\sqrt{3})a^2$	$3(2+\sqrt{3})b^2$	$3(2-\sqrt{3})b^2$	$3(2+\sqrt{3})a^2$	$6a^2$	$6b^2$
$\frac{1}{2}$	$(2-\sqrt{3})b^2$	$(2+\sqrt{3})a^2$	$(2-\sqrt{3})a^2$	$(2+\sqrt{3})b^2$	$2b^2$	$2a^2$
$-\frac{1}{2}$	$(2+\sqrt{3})a^2$	$(2-\sqrt{3})b^2$	$(2+\sqrt{3})b^2$	$(2-\sqrt{3})a^2$	$2a^2$	$2b^2$
$-\frac{3}{2}$	$3(2+\sqrt{3})b^2$	$3(2-\sqrt{3})a^2$	$3(2+\sqrt{3})a^2$	$3(2-\sqrt{3})b^2$	$6b^2$	$6a^2$

 $H \perp H_0$ 

$\begin{matrix} {}^2T_1 \\ {}^4A_2 \\ M_S \end{matrix}$	$\frac{1}{2}a_+$	$-\frac{1}{2}a_-$	$-\frac{1}{2}a_+$	$\frac{1}{2}a_-$	$\frac{1}{2}a_0$	$-\frac{1}{2}a_0$
$\frac{3}{2}$	$3a^2$	$3b^2$	$3a^2$	$3b^2$	$3a^2$	$3b^2$
$\frac{1}{2}$	$4a^2+b^2-\sqrt{2}(\sqrt{3}-1)ab$	$a^2+4b^2-\sqrt{2}(\sqrt{3}+1)ab$	$4a^2+b^2+\sqrt{2}(\sqrt{3}+1)ab$	$a^2+4b^2-\sqrt{2}(\sqrt{3}-1)ab$	$4a^2+b^2+2\sqrt{2}ab$	$a^2+4b^2+2\sqrt{2}ab$
$-\frac{1}{2}$	$a^2+4b^2-\sqrt{2}(\sqrt{3}+1)ab$	$4a^2+b^2-\sqrt{2}(\sqrt{3}-1)ab$	$a^2+4b^2+\sqrt{2}(\sqrt{3}-1)ab$	$4a^2+b^2+\sqrt{2}(\sqrt{3}+1)ab$	$a^2+4b^2+2\sqrt{2}ab$	$4a^2+b^2+2\sqrt{2}ab$
$-\frac{3}{2}$	$3b^2$	$3a^2$	$3b^2$	$3a^2$	$3b^2$	$3a^2$

表1・4  $H_0 \parallel C_3$  における  ${}^4A_2$  のゼーマン準位と  ${}^2E$  のゼーマン準位の間の遷移の磁気双極子強度。なお、 $H \parallel C_0$  である。

単位は、
$$\frac{\mu_B^2 g^2 |\langle {}^4A_2 M_S e_2 | M(\hat{v}_0) | {}^4T_2 M_S M \rangle|^2}{9 [W({}^4T_2) - W({}^2E)]^2}$$

$H \parallel H_0$

$\begin{matrix} {}^2E \\ {}^4A_2 \\ M_S \end{matrix}$	$\cos\theta=1$		$\cos\theta=\frac{1}{3}$		$\cos\theta=1$		$\cos\theta=\frac{1}{3}$	
	$\frac{1}{2}u_+$	$-\frac{1}{2}u_-$	$\frac{1}{2}u_+$	$-\frac{1}{2}u_-$	$\frac{1}{2}u_-$	$-\frac{1}{2}u_+$	$\frac{1}{2}u_-$	$-\frac{1}{2}u_+$
$\frac{3}{2}$	6	0	0	6	0	0	12	0
$\frac{1}{2}$	0	0	0	4	0	2	2	0
$-\frac{1}{2}$	0	0	4	0	2	0	0	2
$-\frac{3}{2}$	0	6	6	0	0	0	0	12

$H \perp H_0$

$\begin{matrix} {}^2E \\ {}^4A_2 \\ M_S \end{matrix}$	$\cos\theta=1$		$\cos\theta=\frac{1}{3}$		$\cos\theta=1$		$\cos\theta=\frac{1}{3}$	
	$\frac{1}{2}u_+$	$-\frac{1}{2}u_-$	$\frac{1}{2}u_+$	$-\frac{1}{2}u_-$	$\frac{1}{2}u_-$	$-\frac{1}{2}u_+$	$\frac{1}{2}u_-$	$-\frac{1}{2}u_+$
$\frac{3}{2}$	0	0	6	0	3	0	0	3
$\frac{1}{2}$	2	1	5	2	2	0	4	4
$-\frac{1}{2}$	1	2	2	5	0	2	4	4
$-\frac{3}{2}$	0	0	0	6	0	3	3	0

表 2・1 Bertaut<sup>24)</sup>による  $G_i, F_i, A_i, C_i$  の定義

$G_i (i=x, y, z)$	$S_{1i} = -S_{2i} = S_{3i} = -S_{4i}$
$F_i$	$S_{1i} = S_{2i} = S_{3i} = S_{4i}$
$A_i$	$S_{1i} = -S_{2i} = -S_{3i} = S_{4i}$
$C_i$	$S_{1i} = S_{2i} = -S_{3i} = -S_{4i}$

表 2・2 結晶中の  $D_y^{3+}$  イオンの  $g$  値の最大値、 $g_{max}$

結 晶	電 子 状 態	$g_{max}$
$YAlO_3 : D_y^{3+}$	${}^4H_{\frac{5}{2}}$	18.7
$YAlO_3 : D_y^{3+33})$	${}^6F_{\frac{5}{2}}$	4.0
$Dy_3Al_5O_{12}^{35)}$	${}^4H_{\frac{5}{2}}$	18.7
$Dy_3Al_5O_{12}^{36)}$	${}^6F_{\frac{5}{2}}$	4.4

表 2・3    歪ペロブスカイト型結晶中の  $D_y^{3+}$  イオンの  
異方軸の方向。  $\theta''$  は異方軸が結晶の  $b$  軸  
となす角度

結 晶	$\theta''$
$D_yFeO_3^{37)}$	$\pm 30^\circ$
$D_yAlO_3^{32)}$	$\pm 33.5^\circ$
$YAlO_3:D_y^{33)}$	$\pm 31^\circ$
$D_yCrO_3^*$	$\pm 30^\circ$

\* 本論文

表 2.4 常磁性状態及び反強磁性状態にある

$D_3h$  結晶の対称操作\*

常磁性状態	反強磁性状態
$\{E 0\}$	$\{E 0\}$
$\{I 0\}$	$\{I 0\}$
$\{C_{2x} \tau_a+\tau_b\}$	$\{C_{2x} \tau_a+\tau_b\}$
$\{\sigma_x \tau_a+\tau_b\}$	$\{\sigma_x \tau_a+\tau_b\}$
$\{C_{2z} \tau_c\}$	$K\{C_{2z} \tau_c\}$
$\{\sigma_z \tau_c\}$	$K\{\sigma_z \tau_c\}$
$\{C_{2y} \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$	$K\{C_{2y} \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$
$\{\sigma_y \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$	$K\{\sigma_y \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$
$K\{E 0\}$	
$K\{I 0\}$	
$K\{C_{2x} \tau_a+\tau_b\}$	
$K\{\sigma_x \tau_a+\tau_b\}$	
$K\{C_{2z} \tau_c\}$	
$K\{\sigma_z \tau_c\}$	
$K\{C_{2y} \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$	
$K\{\sigma_y \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$	

\*記号の意味は本文 (p. 45) に示した。

表 2-5 点群  $D_{2h}$  及び  $C_{2h}$  の既約表現、指標、基底

$D_{2h}$									
既約表現	E	$C_{2x}$	$C_{2y}$	$C_{2z}$	I	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$	基底
$\Gamma_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	
$\Gamma_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$L_x$
$\Gamma_{3g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$L_y$
$\Gamma_{4g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$L_z$
$\Gamma_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
$\Gamma_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$x$
$\Gamma_{3u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$
$\Gamma_{4u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$z$

$C_{2h}$					
既約表現	E	$C_{2x}$	I	$\sigma_x$	基底
$A_g$	1	1	1	1	$L_x$
$B_g$	1	-1	1	-1	$L_y, L_z$
$A_u$	1	1	-1	-1	$x$
$B_u$	1	-1	-1	1	$y, z$

表 2.6  $D_{3h}$  に対する  $\sum \chi^{(p)}(\{u|z\})$

常磁性状態	
$u$	$\sum \chi^{(p)}(\{u z\})$
E	4
A <sub>1</sub>	4
E <sub>2g</sub>	0
A <sub>2g</sub>	0
E <sub>2g</sub>	0
A <sub>2g</sub>	0
E <sub>2g</sub>	0
A <sub>2g</sub>	0

反強磁性状態	
$u$	$\sum \chi^{(p)}(\{u z\})$
E	4
A <sub>1</sub>	4
E <sub>2g</sub>	0
A <sub>2g</sub>	0

表 2.7  $\Gamma = 0$  励起子の対称性

常磁性状態, $G_y A_z C_3$		$G_z F_x C_y$		$G_x F_z A_y$	
励起子	偏光特性	励起子	偏光特性	励起子	偏光特性
$\Gamma_1^+$	禁制遷移	$A_g$	a	$A_g$	c
$\Gamma_2^+$	a	$A_g$	a	$B_g$	a, b
$\Gamma_3^+$	b	$B_g$	b, c	$B_g$	a, b
$\Gamma_4^+$	c	$B_g$	b, c	$A_g$	c

表 2・8 反強磁性状態にある  $\text{DyCrO}_3$  に対する

$\{\beta_0 | d_0\} \{\beta' | d\} \{\beta_0 | d_0\} \{\beta' | d\}$ 。ただし、

$\{\beta_0 | d_0\} = \{C_{2z} | \tau_c\}$  とした。

$\{\beta'   d\}$	$\{\beta_0   d_0\} \{\beta'   d\} \{\beta_0   d_0\} \{\beta'   d\}$
$\{E   0\}$	$\{E   0\}$
$\{I   0\}$	$\{E   0\}$
$\{C_{2x}   \tau_a + \tau_b\}$	$\{E   0\}$
$\{\sigma_x   \tau_a + \tau_b\}$	$\{\Xi   0\}$



表 2.9 励起子のエネルギー一行列

	$\Psi_{k\Gamma_1}^0$	$\Psi_{k\Gamma_2}^0$	$\Psi_{k\Gamma_3}^0$	$\Psi_{k\Gamma_4}^0$
$\Psi_{k\Gamma_1}^0$	$E_0(k) + v_{14}^r A(k) +$ $v_{12}^r B(k) + v_{13}^r A(k)B(k) + v_{13}^i A(k)B(k)$	$-i[v_{12}^i B(k)$ $+ v_{13}^i A(k)B(k)]$	0	0
$\Psi_{k\Gamma_2}^0$	$E_0(k) + v_{14}^r A(k) -$ $v_{12}^r B(k) - v_{13}^r A(k)B(k)$		0	0
$\Psi_{k\Gamma_3}^0$			$E_0(k) - v_{14}^r A(k) -$ $v_{12}^r B(k) + v_{13}^r A(k)B(k)$	$i[v_{12}^i B(k)$ $- v_{13}^i A(k)B(k)]$
$\Psi_{k\Gamma_4}^0$				$E_0(k) - v_{14}^r A(k) +$ $v_{12}^r B(k) - v_{13}^r A(k)B(k)$

$$E_0(k) = E_0 + 2v_{11}^a \cos k_x a + 2v_{11}^b \cos k_y b$$

$$A(k) = 4 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y b}{2}$$

$$B(k) = 2 \cos \frac{k_z c}{2} C$$

表 2-10  $k \neq 0$  の点における励起子の固有エネルギー

位置	固有エネルギー	縮退度
X ( $k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = 0, k_z = 0$ )	$E_0 - 2v_{11}^a + 2v_{11}^b + (4v_{12}^{r2} + 4v_{12}^{i2})^{\frac{1}{2}}$	2
	$E_0 - 2v_{11}^a + 2v_{11}^b - (4v_{12}^{r2} + 4v_{12}^{i2})^{\frac{1}{2}}$	2
Y ( $k_x = 0, k_y = \frac{\pi}{b}, k_z = 0$ )	$E_0 + 2v_{11}^a - 2v_{11}^b + (4v_{12}^{r2} + 4v_{12}^{i2})^{\frac{1}{2}}$	2
	$E_0 + 2v_{11}^a - 2v_{11}^b - (4v_{12}^{r2} + 4v_{12}^{i2})^{\frac{1}{2}}$	2
Z ( $k_x = 0, k_y = 0, k_z = \frac{\pi}{c}$ )	$E_0 + 2v_{11}^a + 2v_{11}^b + 4v_{13}$	2
	$E_0 + 2v_{11}^a + 2v_{11}^b - 4v_{13}$	2
T ( $k_x = 0, k_y = \frac{\pi}{b}, k_z = \frac{\pi}{c}$ )	$E_0 + 2v_{11}^a - 2v_{11}^b$	4
U ( $k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = 0, k_z = \frac{\pi}{c}$ )	$E_0 - 2v_{11}^a + 2v_{11}^b$	4
S ( $k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = \frac{\pi}{b}, k_z = 0$ )	$E_0 - 2v_{11}^a - 2v_{11}^b + \{4v_{12}^{r2} + 4v_{12}^{i2}\}^{\frac{1}{2}}$	2
	$E_0 - 2v_{11}^a - 2v_{11}^b - \{4v_{12}^{r2} + 4v_{12}^{i2}\}^{\frac{1}{2}}$	2
R ( $k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = \frac{\pi}{b}, k_z = \frac{\pi}{c}$ )	$E_0 - 2v_{11}^a - 2v_{11}^b$	4

表 2・1・1  $k=0$  励起子の磁気双極子モーメント

常磁性状態

励起子	$\langle \Psi(\Gamma)   M_i   \Psi_{00} \rangle$
$\Psi(\Gamma_1^+)$	0
$\Psi(\Gamma_2^+)$	$m_x$
$\Psi(\Gamma_3^+)$	$m_y$
$\Psi(\Gamma_4^+)$	$m_z$

反強磁性状態

励起子	$\langle \Psi(\Gamma)   M_i   \Psi_{00} \rangle$
$\Psi^+(A_g)$	$m_x \cos \frac{\beta_+}{2}$
$\Psi^-(A_g)$	$m_x \sin \frac{\beta_+}{2}$
$\Psi^+(B_g)$	$m_z \cos \frac{\beta_-}{2} - i m_y \sin \frac{\beta_-}{2}$
$\Psi^-(B_g)$	$m_z \sin \frac{\beta_-}{2} + i m_y \cos \frac{\beta_-}{2}$

表 2・12 外部磁場を印加した場合における.

反強磁性体  $DyCrO_3$  結晶の対称操作

$H_0 // a$	$H_0 // b$	$H_0 // c$
$\{E 0\}$	$\{E 0\}$	$\{E 0\}$
$\{I 0\}$	$\{I 0\}$	$\{I 0\}$
$\{C_{2x} \tau_a+\tau_b\}$	$K\{C_{2z} \tau_c\}$	$K\{C_{2y} \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$
$\{\sigma_x \tau_a+\tau_b\}$	$K\{\sigma_z \tau_c\}$	$K\{\sigma_y \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$
$K\{C_{2z} \tau_c\}$		
$K\{\sigma_z \tau_c\}$		
$K\{C_{2y} \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$		
$K\{\sigma_y \tau_a+\tau_b+\tau_c\}$		

表 2・13 測定温度 4.2K. および 1.7K.  $H_0=0$  の

場合の、群 C の吸収線のエネルギー位置と偏光特性

吸収線	エネルギー位置 ( $cm^{-1}$ )	偏光特性
$R'$	13 6 6 7	$E // a$
$R_1$	13 6 8 1.4	$H // b, H // c$
$R_2$	—————	—————
$R_3$	13 6 8 5.1	$H // a$
$R_4$	13 6 8 5.7	$H // c$

表 2・14  $H_0 \parallel b, H_0 = 22kOe$  の場合の  
励起子吸収線の偏光特性

吸収線	偏光特性
$R_1$	$H \parallel a$ (強), $H \parallel b$ , $H \parallel c$
$R_2$	$H \parallel a$ (弱)
$R_3$	$H \parallel a$ (中間), $H \parallel b$
$R_4$	$H \parallel a$ (強), $H \parallel c$

表 2・15 測定温度 1.7 K.  $H_0 \parallel a$  の場合の  
励起子吸収線の偏光特性

磁場領域 (kOe)	励起子吸収線	偏光特性
$4 < H_0 < 8$	$R_1$	$H \parallel b$
	$R_2$	—
	$R_3$	$H \parallel a$
	$R_4$	$H \parallel a, H \parallel c$
$8 < H_0 < 14$	$R_1$	$H \parallel b$
	$R_2$	$H \parallel a, H \parallel b$
	$R_3$	$H \parallel a$
	$R_4$	$H \parallel a, H \parallel c$
$14 < H_0 < 22$	$R_1$	$H \parallel b$
	$R_2$	$H \parallel a$
	$R_3$	$H \parallel a$
	$R_4$	$H \parallel c$

表 2・16  $H_0 \parallel C$ ,  $H_0 = 20kOe$  の場合の  
励起子吸収線の偏光特性

励起子吸収線	偏光特性
$R_1$	$H \parallel b, H \parallel c$
$R_2$	
$R_3$	$H \parallel a, H \parallel c$
$R_4$	$H \parallel a$

表 2・17  $R'$ 線の偏光特性

偏光	観測可否
$E \parallel c, H \parallel a \pm b$	否
$E \parallel a \pm b, H \parallel c$	可(弱)
$E \parallel a, H \parallel b$	可(強)
$E \parallel b, H \parallel a$	否

表 2.18  $DyCrO_3$  結晶中の特異点をにおける  
反磁場の大きさ  $H_a$

結晶中の点	$H_a (Oe)$
A	538
B	90
C	788
D	1042
E	101
F	593



## 図 面 説 明

- 図 1・1 室温における  $\text{CsClミヨウバン}$  の可視部吸収スペクトル
- 図 1・2 4.2 K における  $\text{CsClミヨウバン}$  の赤色部の吸収線
- 図 1・3  $\text{CsClミヨウバン}$  の結晶構造
- 図 1・4 実験装置の略図
- 図 1・5  $\text{H}_0 \parallel \text{C}_0$  の場合の、 $\text{CsClミヨウバン}$  の R 線のゼーマンスペクトル、測定温度は 20 K、4.2 K、1.3 K
- 図 1・6  $\text{H}_0 \parallel \text{C}_2$  の場合の、 $\text{CsClミヨウバン}$  のゼーマン分裂した R 線のエネルギー位置の磁場変化、測定温度は 4.2 K
- 図 1・7  $\text{H}_0 \parallel \text{C}_2$  の場合の、 $\text{CsClミヨウバン}$  の R 線のゼーマンパターン、測定温度は 20 K
- 図 1・8  $\text{H}_0 \parallel \text{C}_3$  の場合の  $\text{CsClミヨウバン}$  の R 線のゼーマンパターン。測定温度は、20 K、4.2 K、1.3 K

図 1.9  $H_0 \parallel C_2$  の場合の、 $CsCrMo$  ウバンの R 線のゼーマンパターン、測定温度は 20 K、4.2 K、1.3 K

図 2.1  $D_2CrO_3$  の赤色部の吸収スペクトル  
測定温度は 4.2 K

図 2.2  $D_2CrO_3$  の単位胞、 $O^{2-}$  イオンの位置は省略した。

図 2.3  $H_0 (20 k O_c)$  を  $a$   $b$  面内で回転させた場合の、群 A の吸収線のゼーマンスペクトル、 $\theta'$  は結晶の  $b$  軸と  $H_0$  とのなす角

図 2.4  $H_0 \parallel a \pm b$ 、 $L \parallel a \mp b$  の場合の、群 C の吸収線のゼーマンスペクトル、測定温度は 1.5 K

図 2.5  $H_0 \parallel b$  の場合の、群 C の吸収線の磁場変化、測定温度は 4.2 K、1.7 K

図 2.6  $H_0 (20 k O_c)$  を  $a$   $b$  面内で回転させた場合の、群 C の吸収線のゼ

ーマンスペクトル。 $\theta$ は結晶の  $b$  軸と  $H_0$  とのなす角。測定温度は、  
4.2 K、1.7 K。

図 2.7  $H_0 \parallel a$  の場合の、群 C の吸収線の  
磁場変化。測定温度は、4.2 K、  
1.7 K

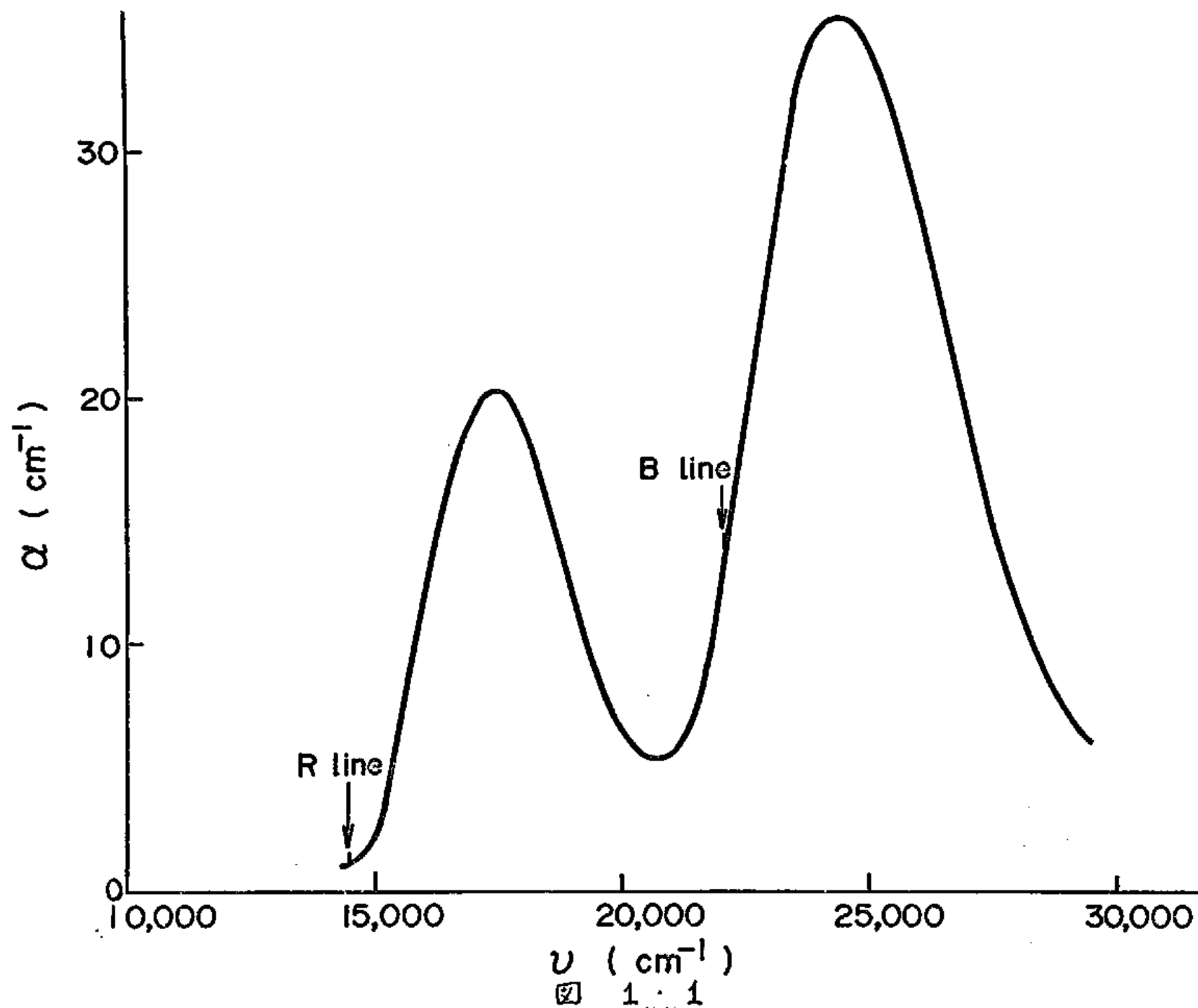
図 2.8  $H_0 \parallel c$  の場合の、群 C の吸収線の  
磁場変化。測定温度は 4.2 K

図 2.9  $H_0 \parallel b$  の場合の、実験による励起  
子吸収線のエネルギー位置の磁場  
変化と、実験および計算（実線）  
による磁化の大きさの磁場変化。  
（a）は 4.2 K、（b）は 1.7 K  
におけるもの

図 2.10  $H_0$  (20 to 0e) を  $a$   $b$  面内で回転  
させた場合の、実験による励起子  
吸収線の磁場変化と、計算による  
磁化の大きさの磁場変化（実線お  
よび点線） $\theta$ は結晶の  $b$  軸と  $H_0$  と  
のなす角。 $\circ$  と  $\times$  は、それぞれ

4.2 K、および 1.7 K における実験値

図 2.11 反磁場の計算に用いた  $\text{DyCrO}_3$  結晶の形。c 軸方向の長さ ( $l$ ) が、 $(a \pm b)$  方向の長さ ( $10l$ ) の  $\frac{1}{10}$  である直方体



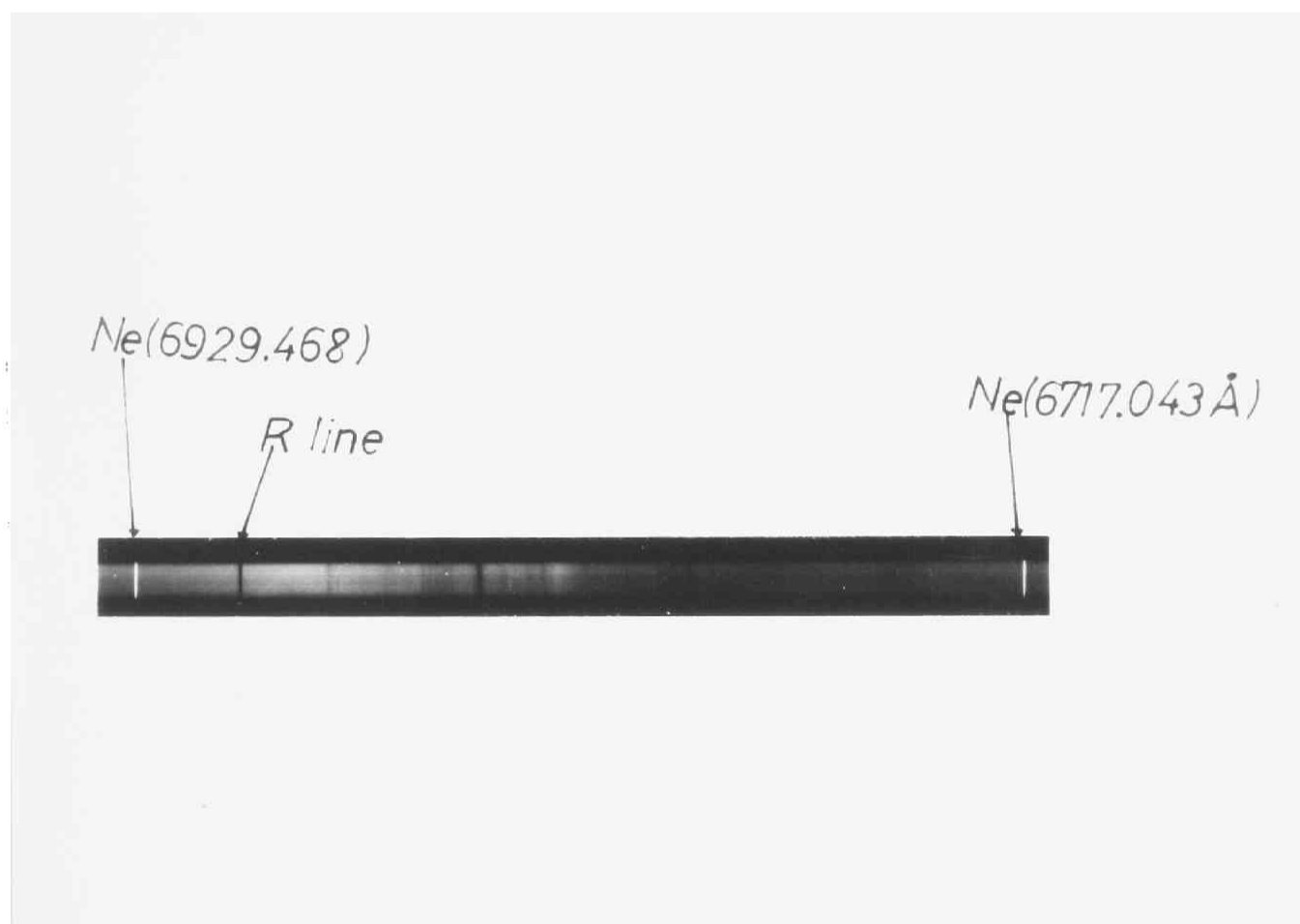
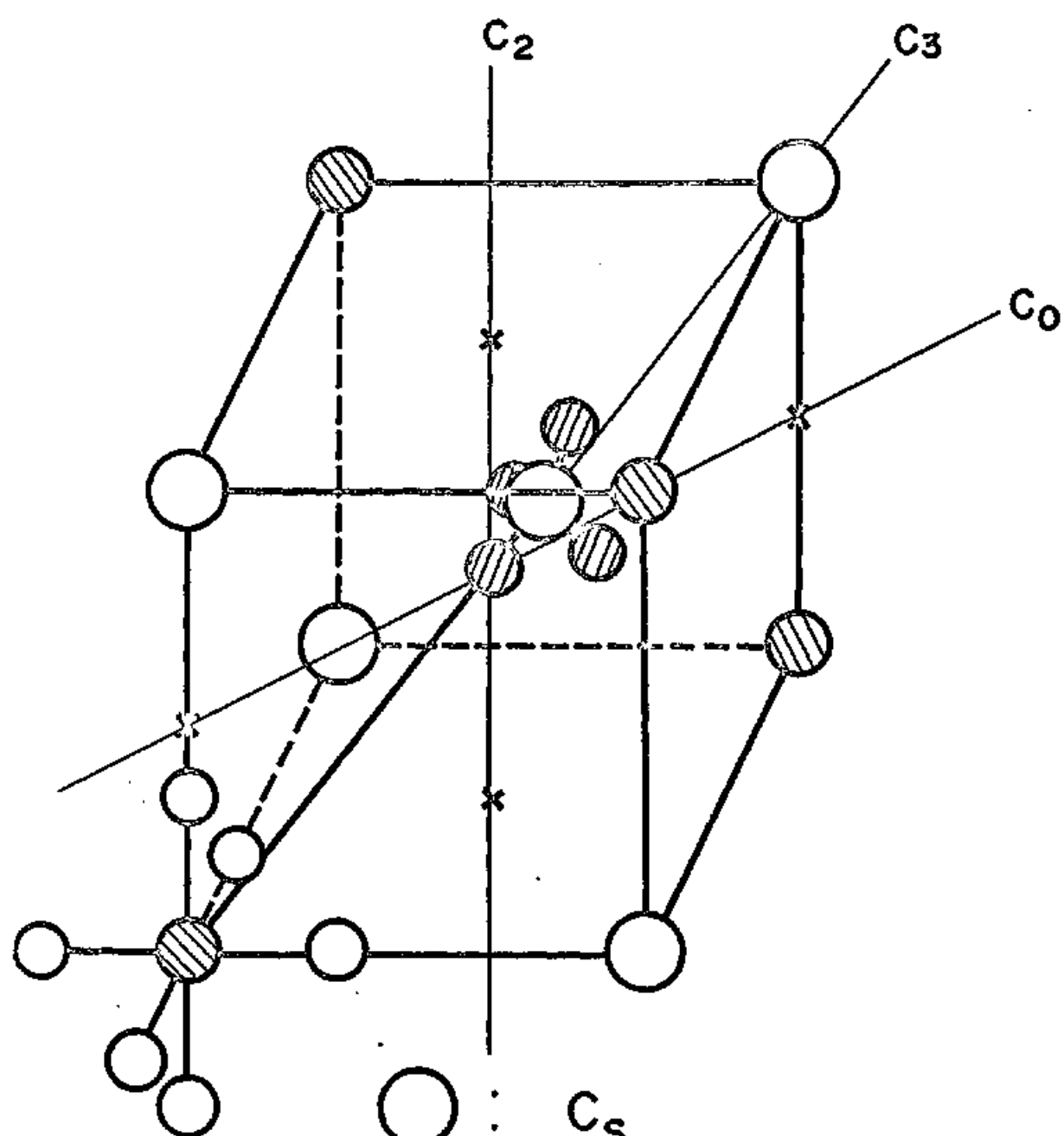


图 1 · 2



- : Cs
- ⊗ : Cr
- : S
- : H<sub>2</sub>O
- ⊗ : O

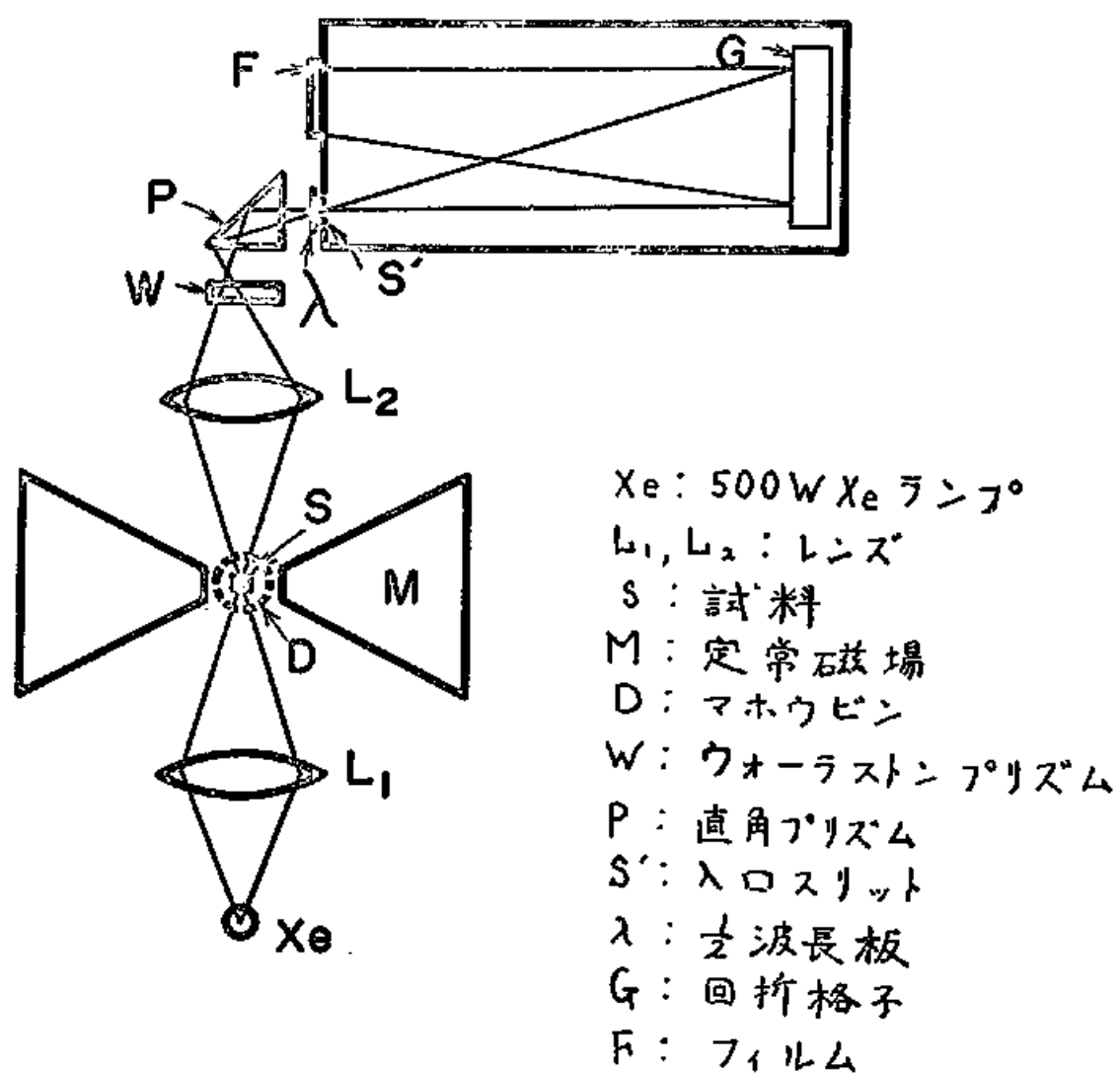


図 1・4



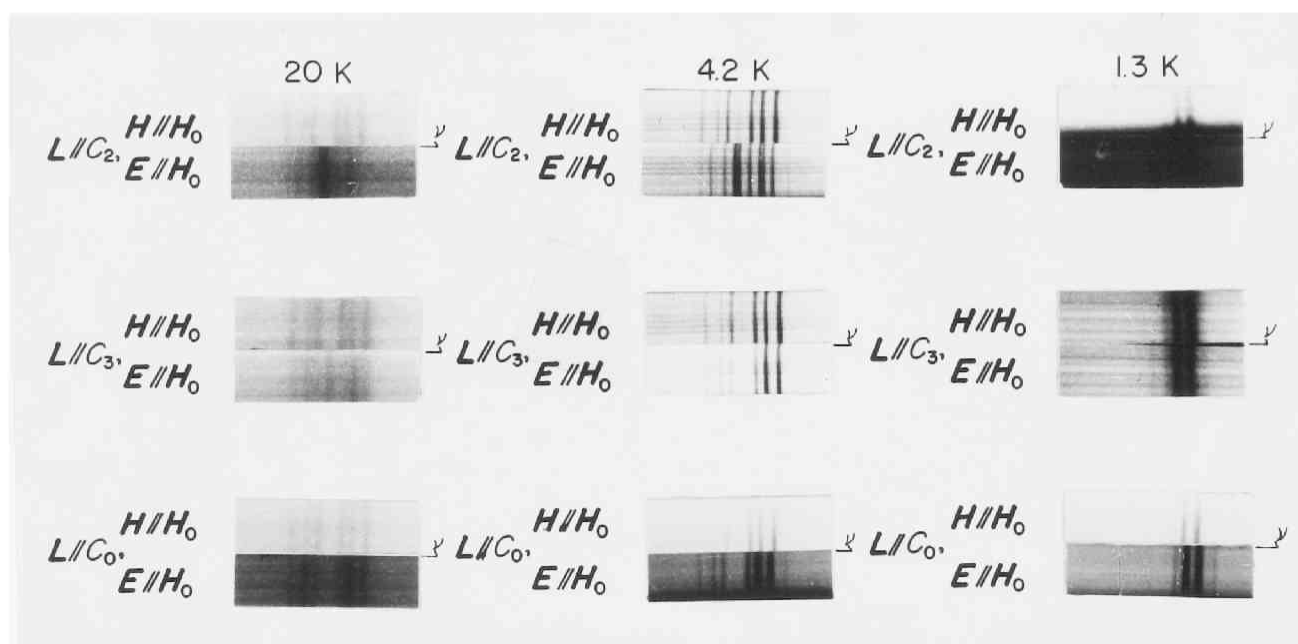


図 1.5

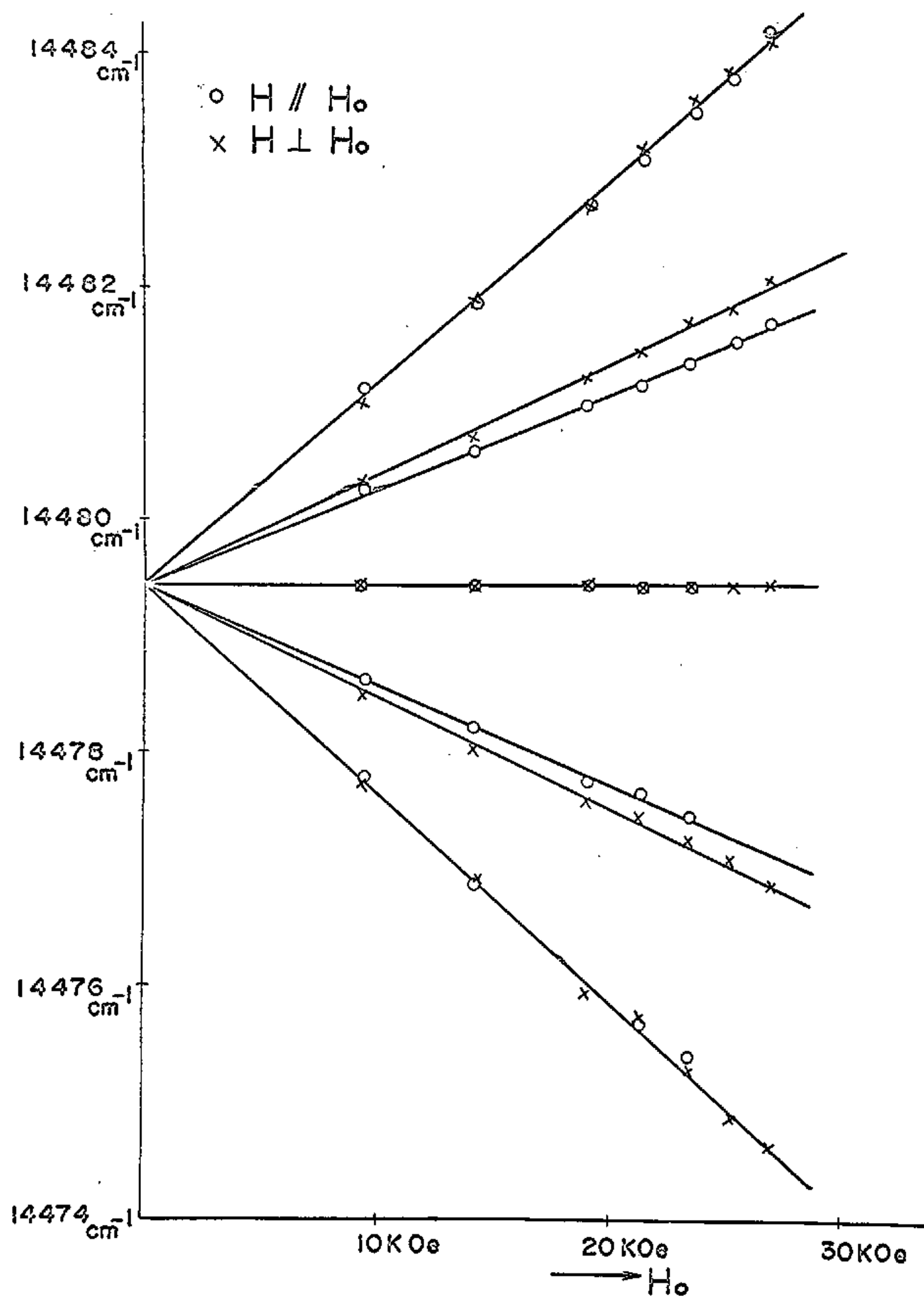


图 1·6

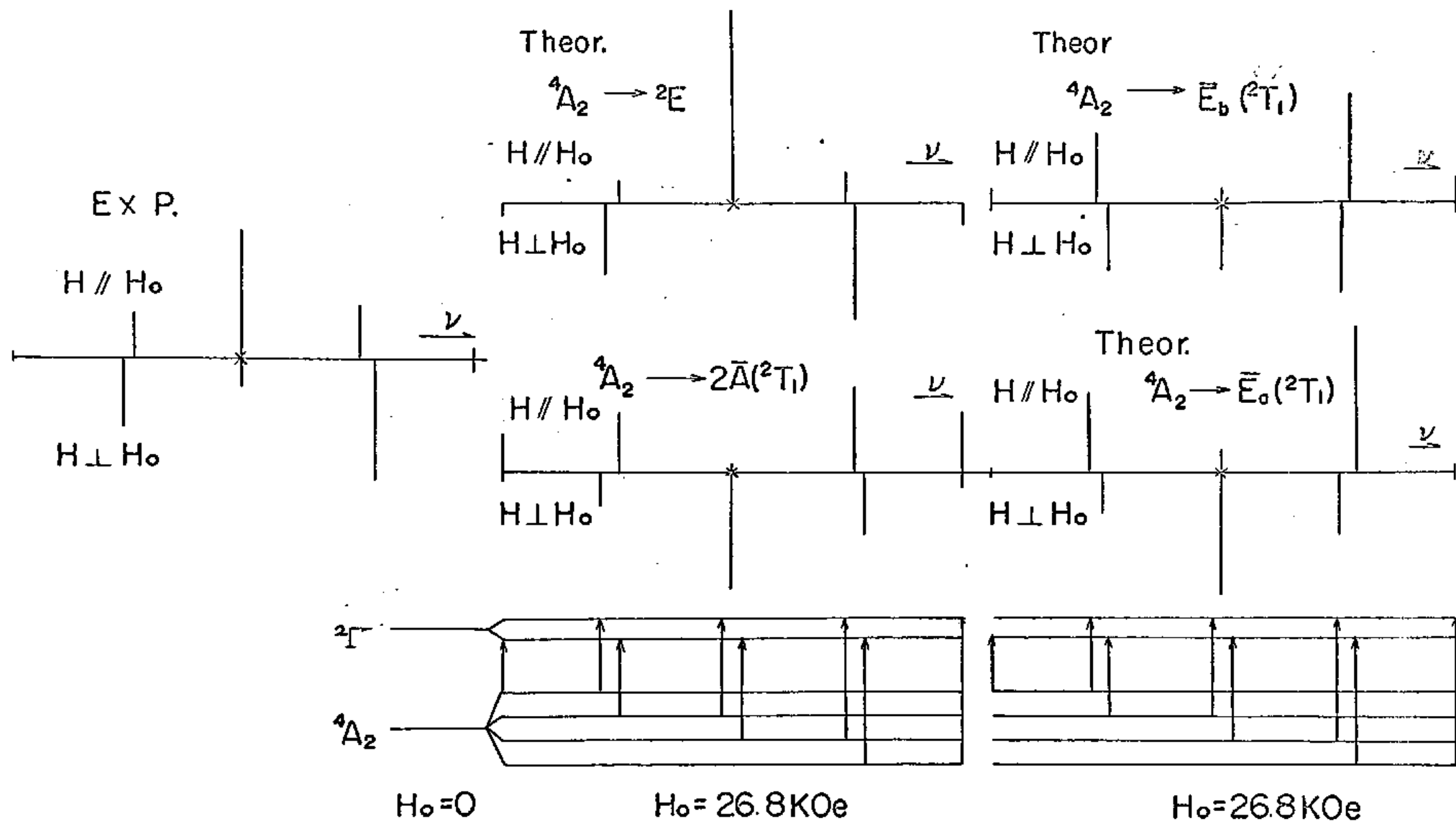


图 1·7

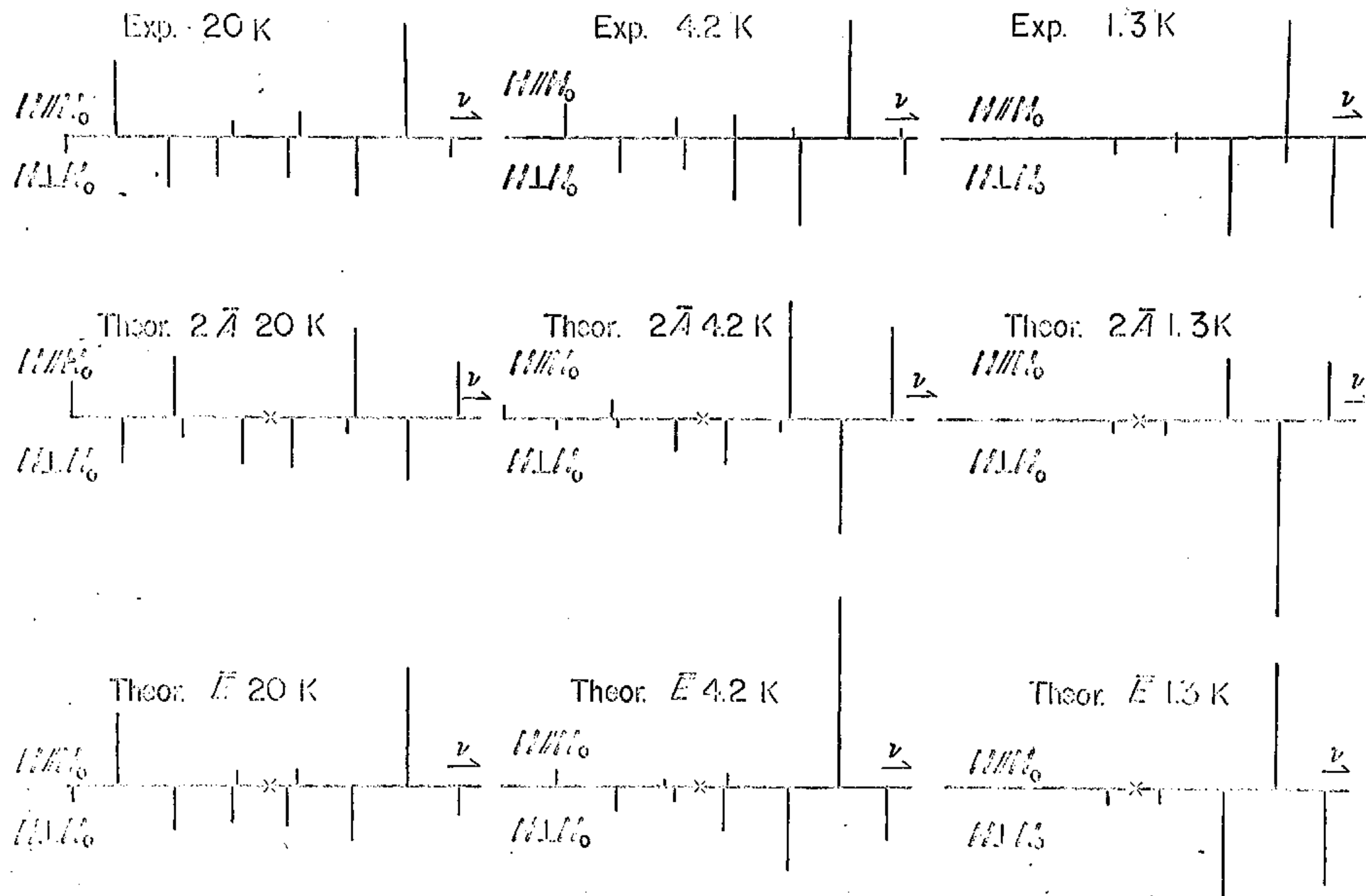


图 1.8

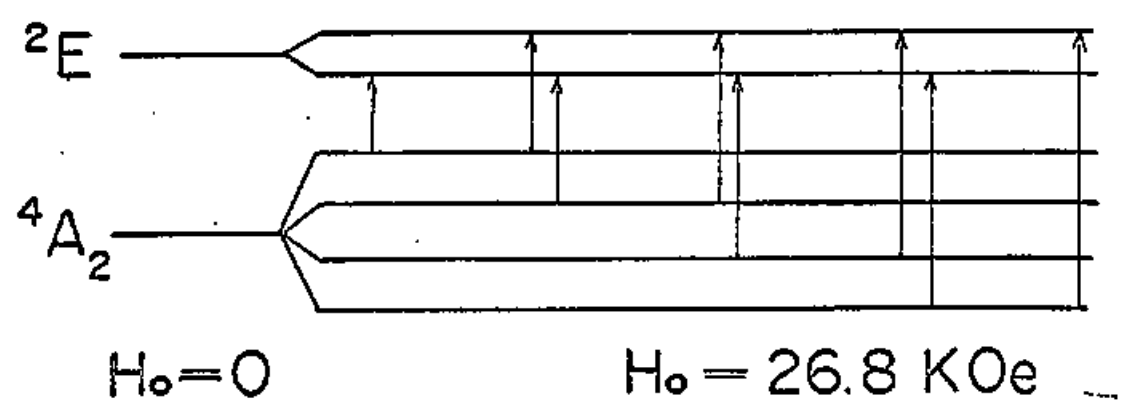
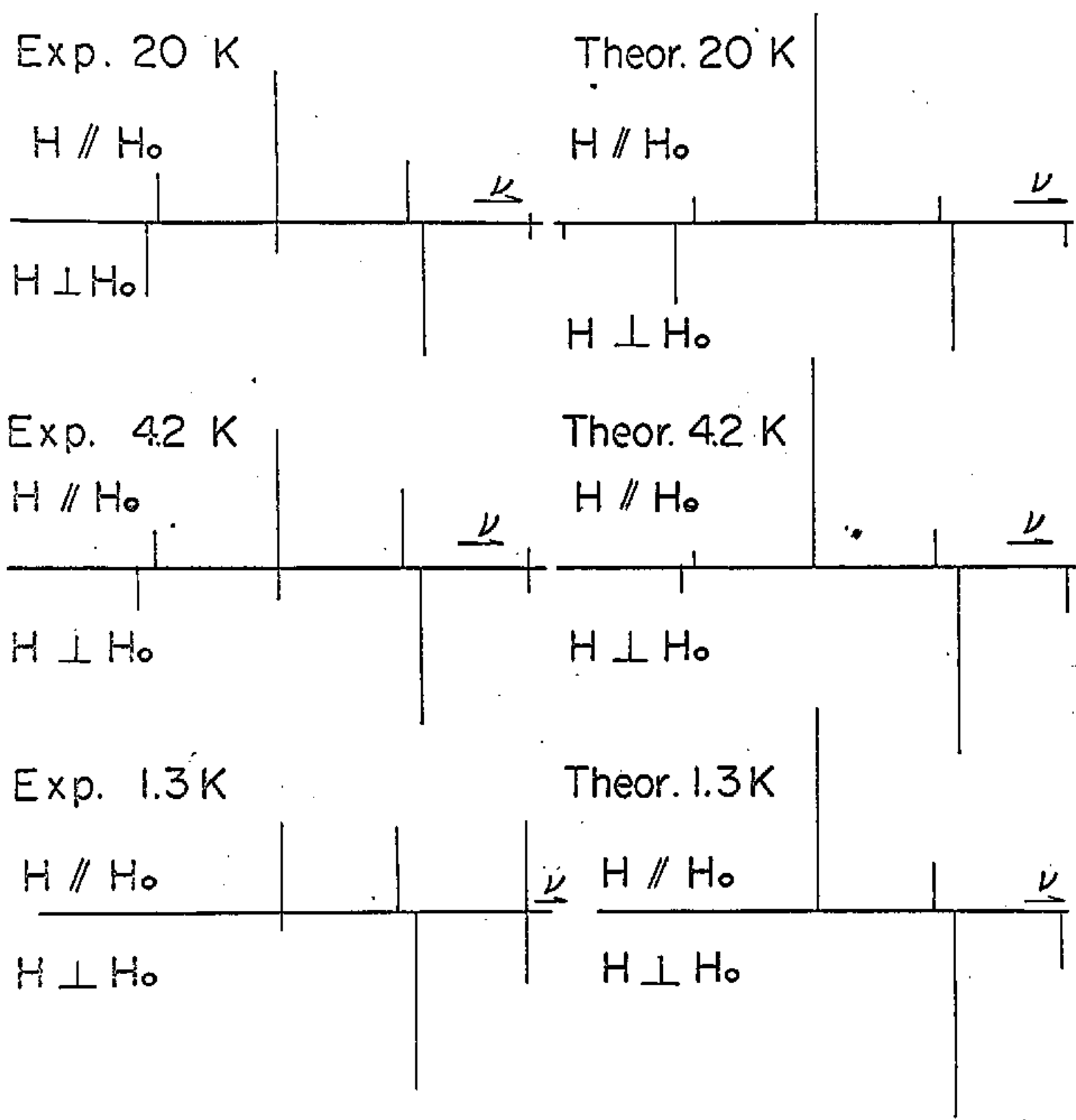
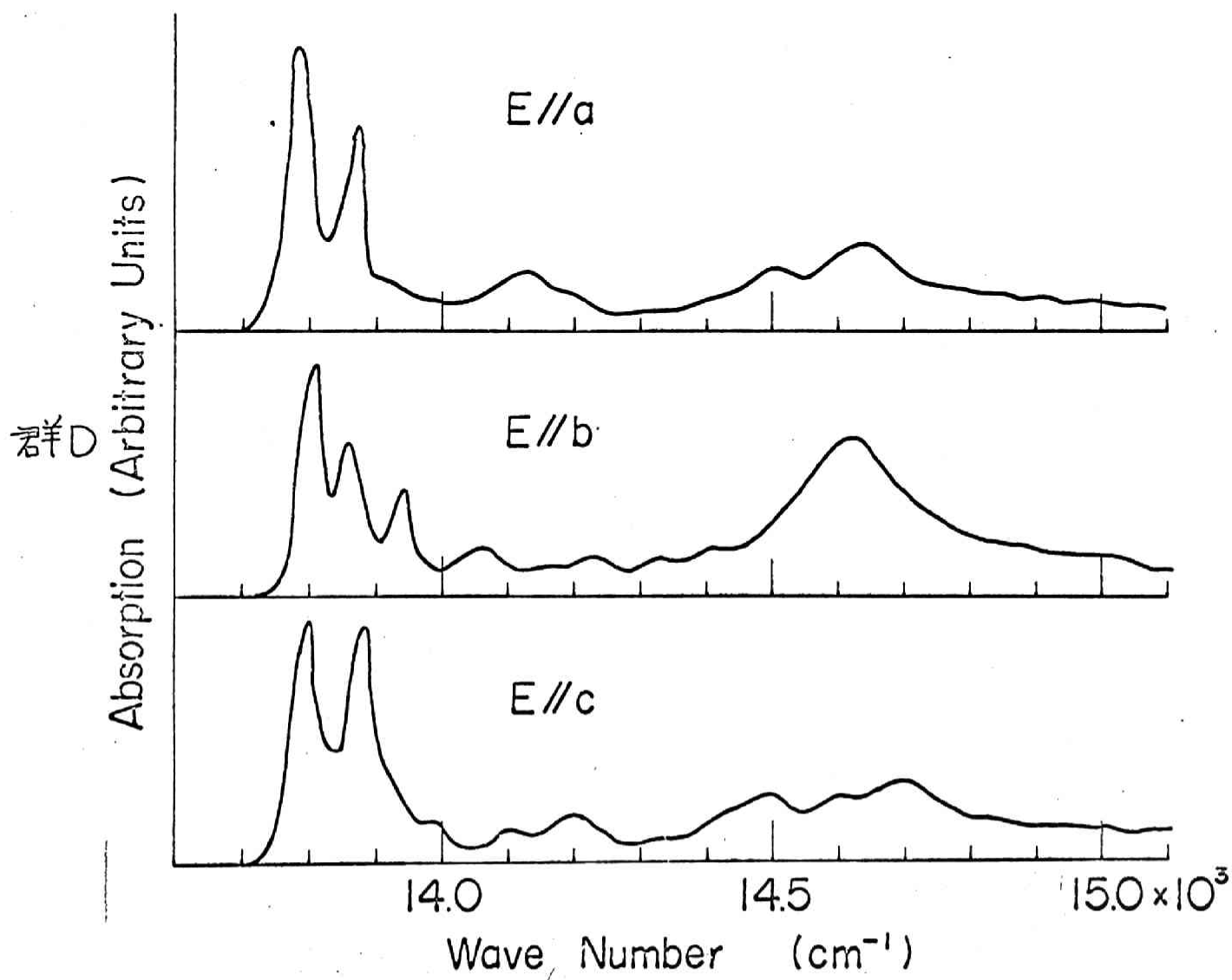
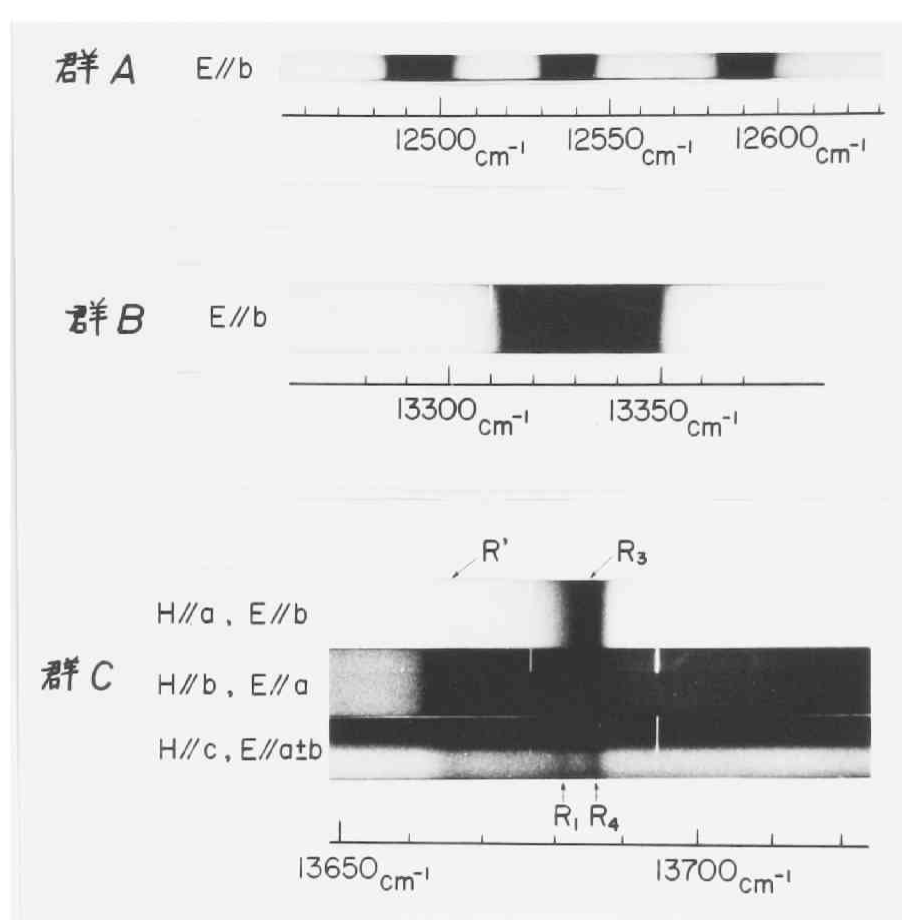


图 1·9



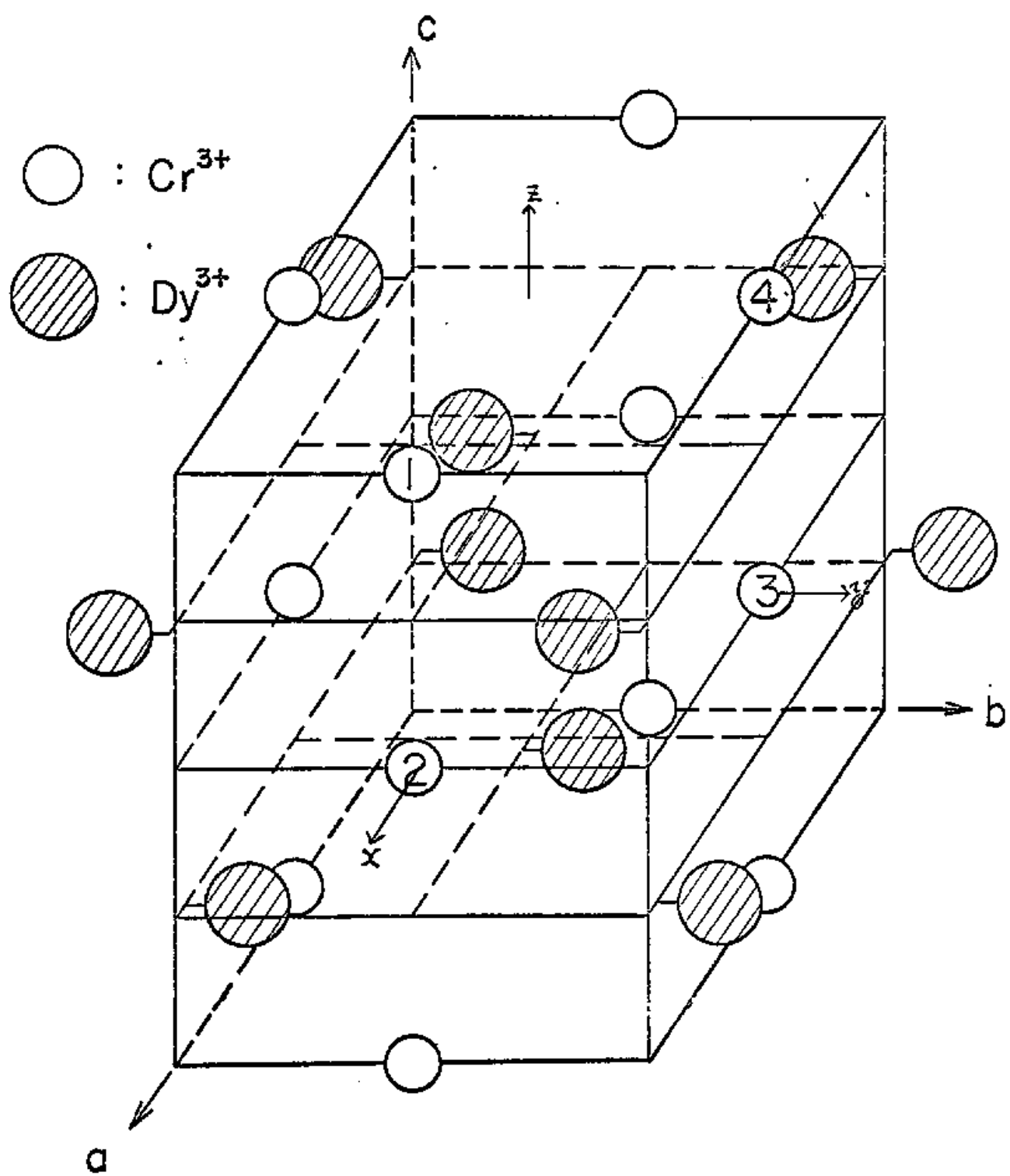


图 2 · 2

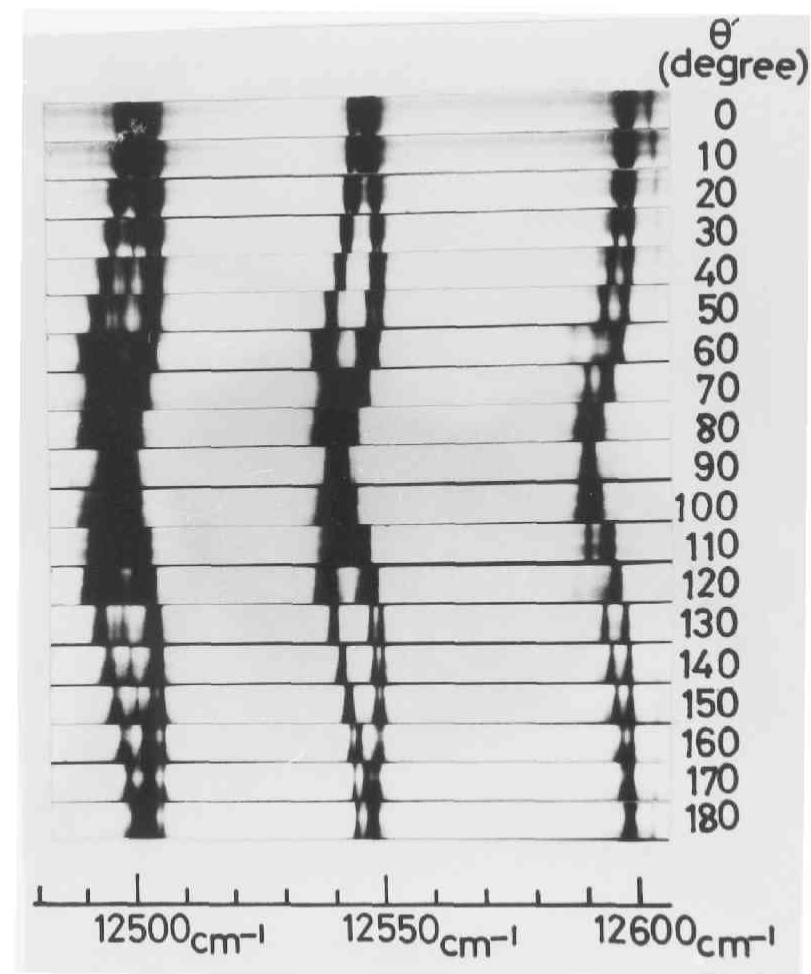
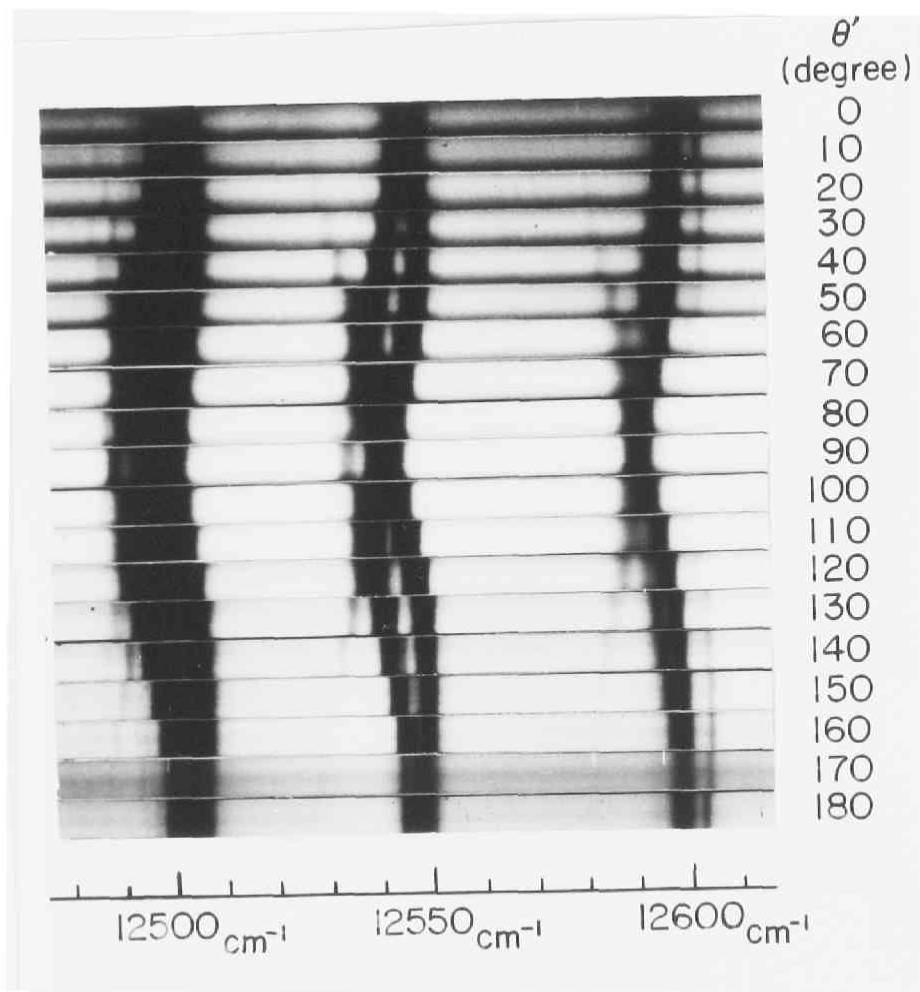


图 2.3



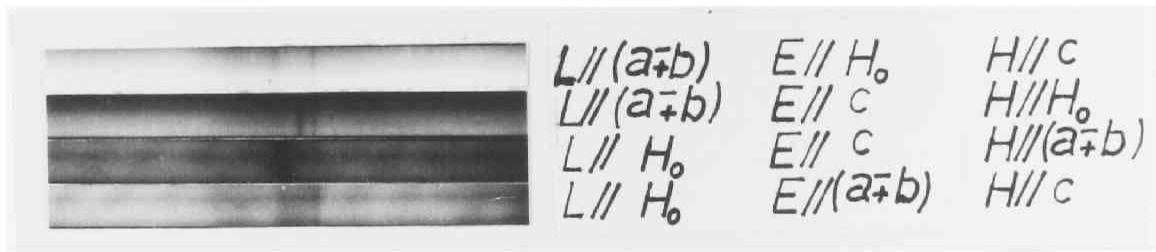


图 2.4

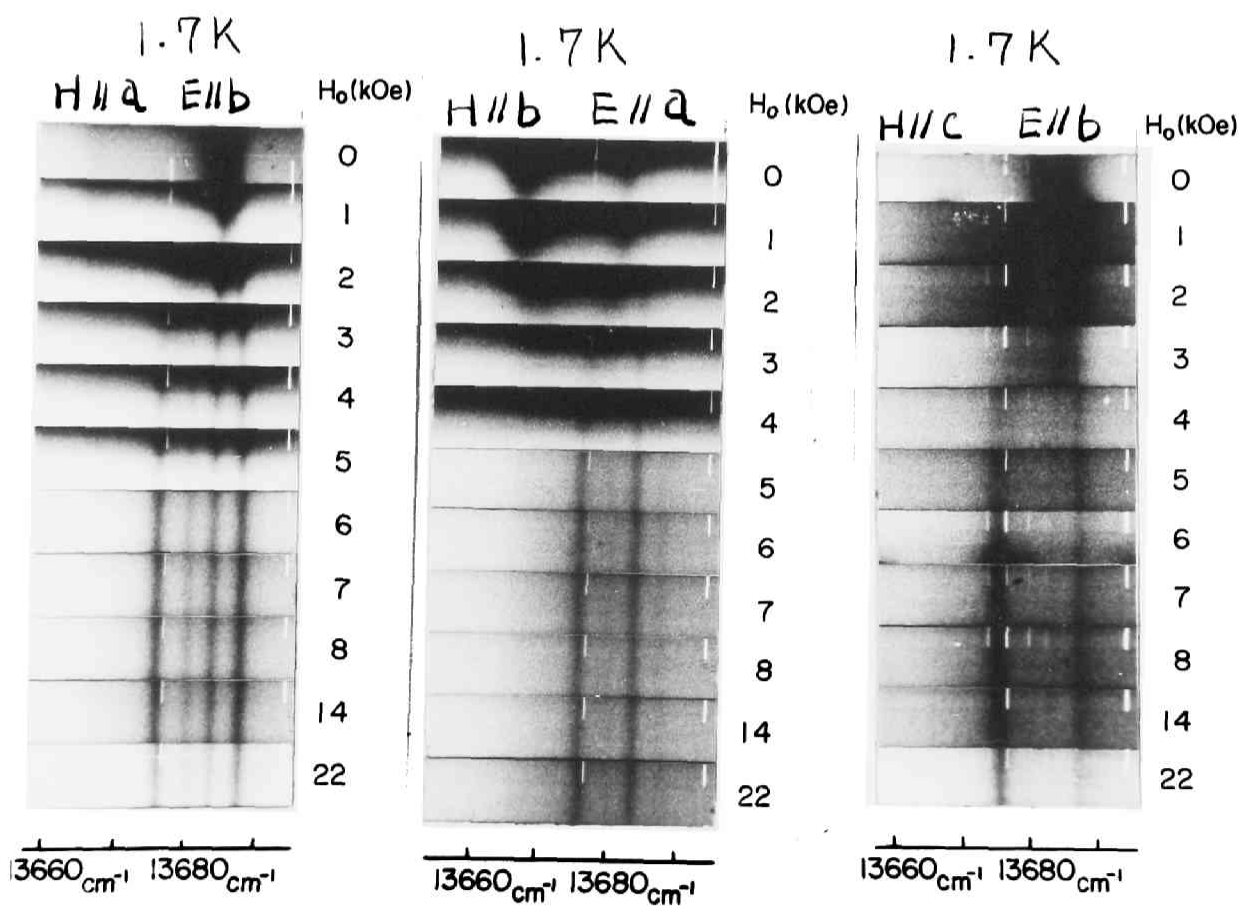
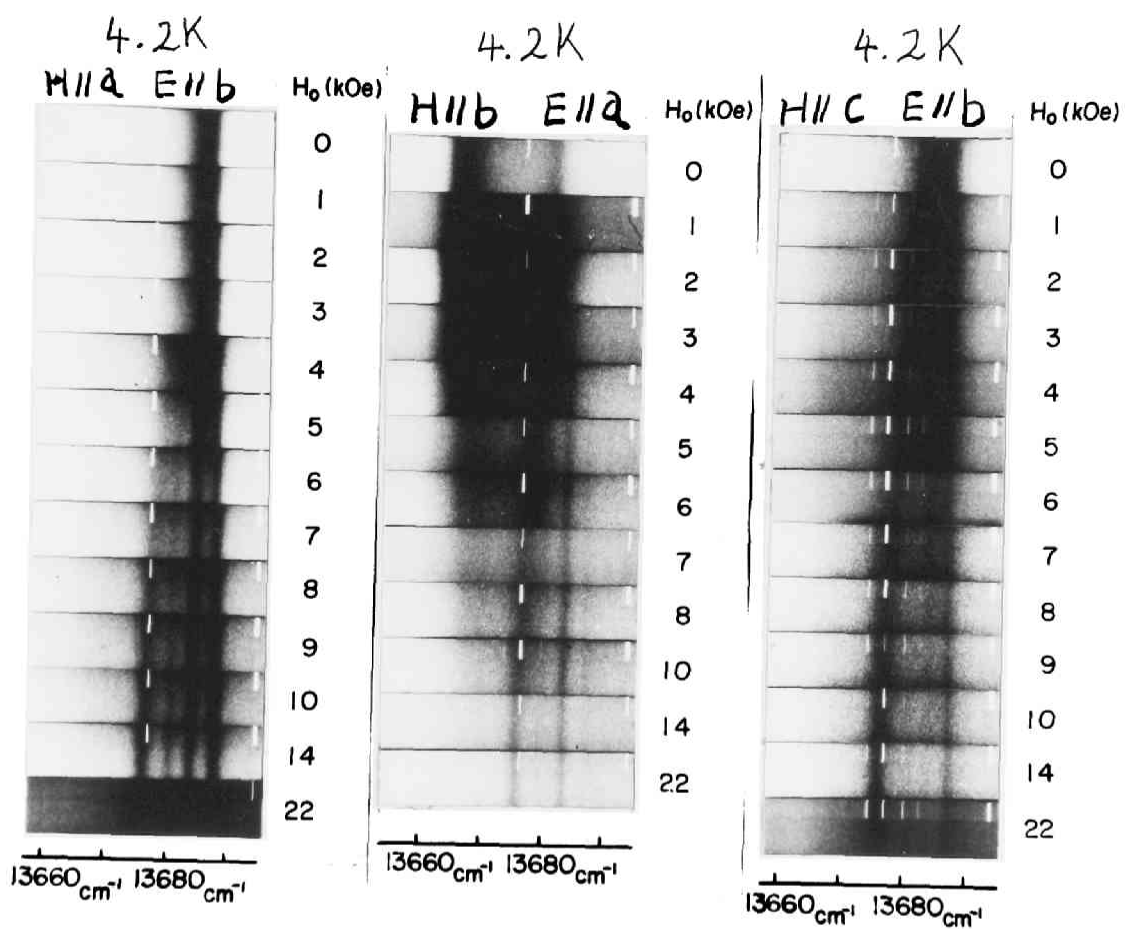


图 2.5

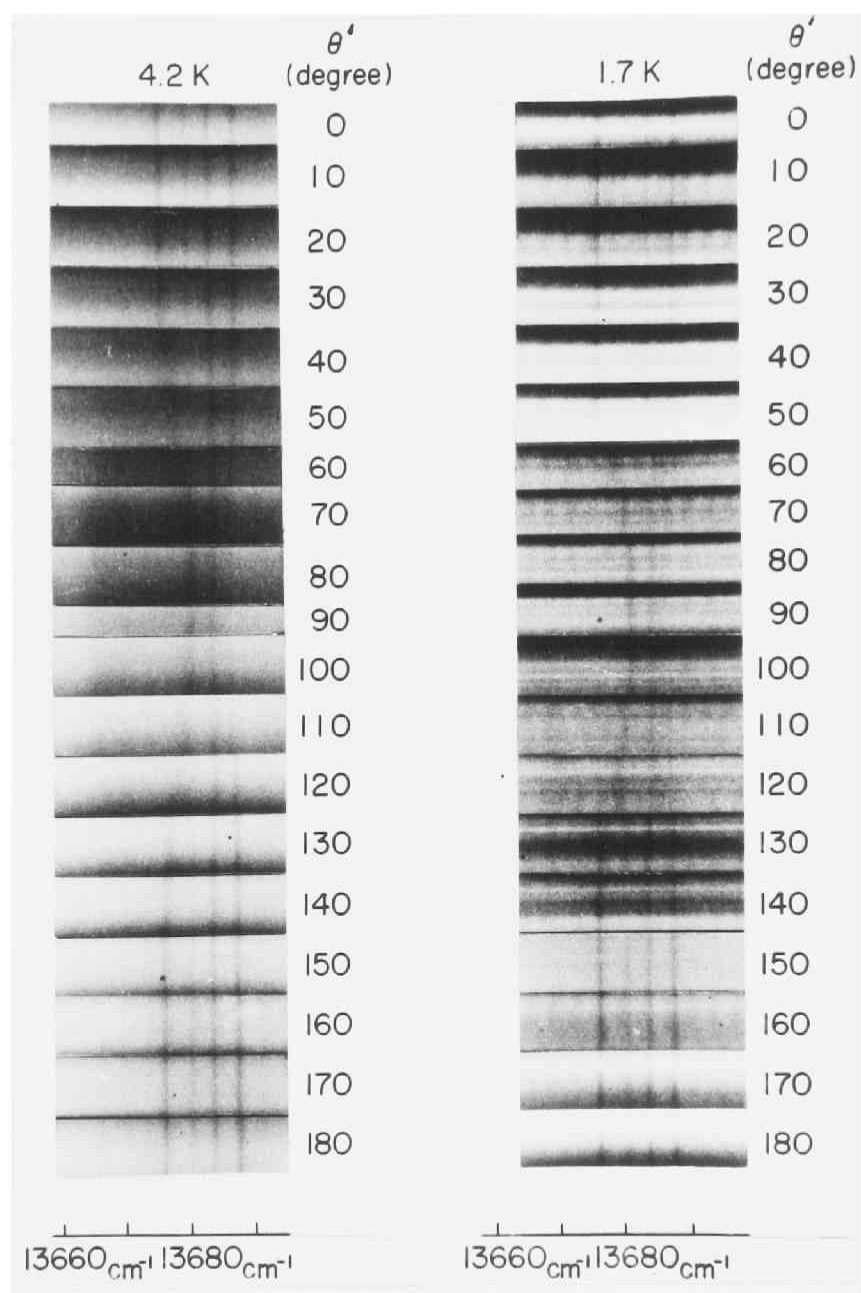


图 2.6

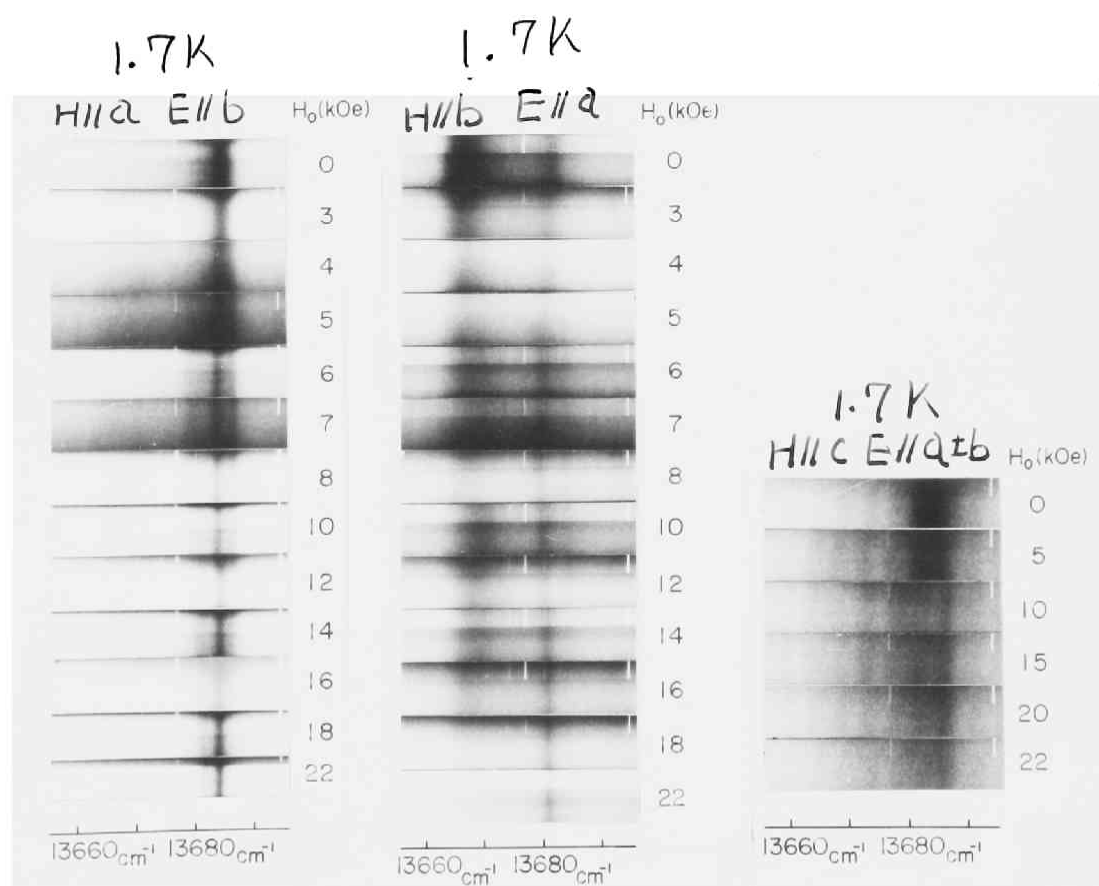
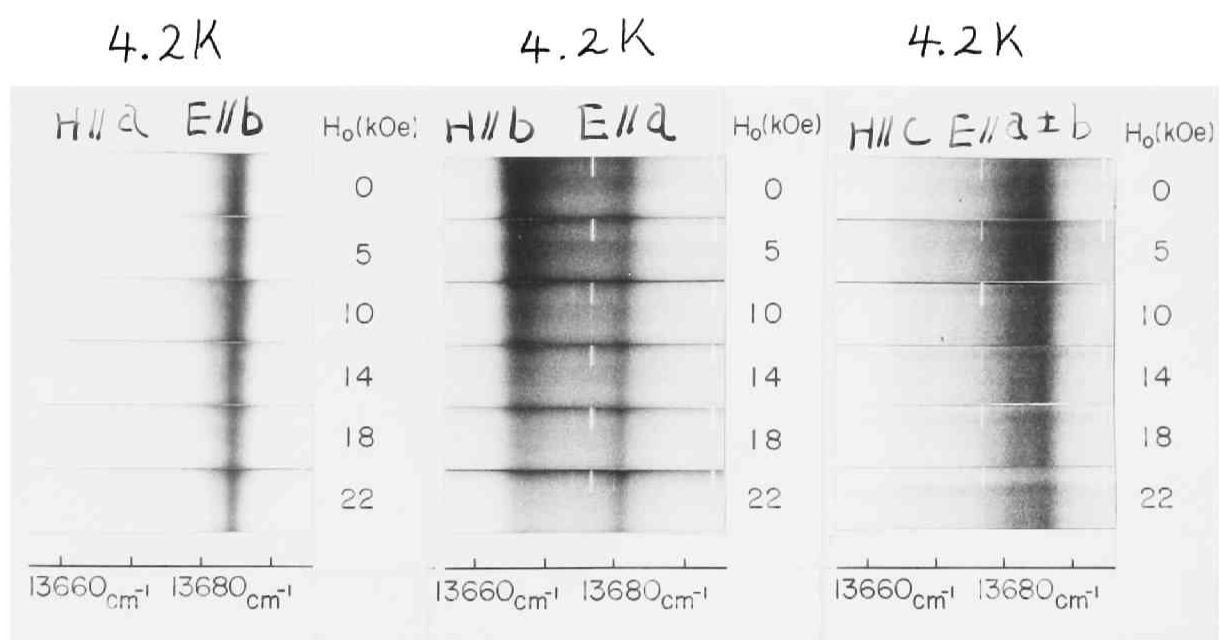


図 2.7

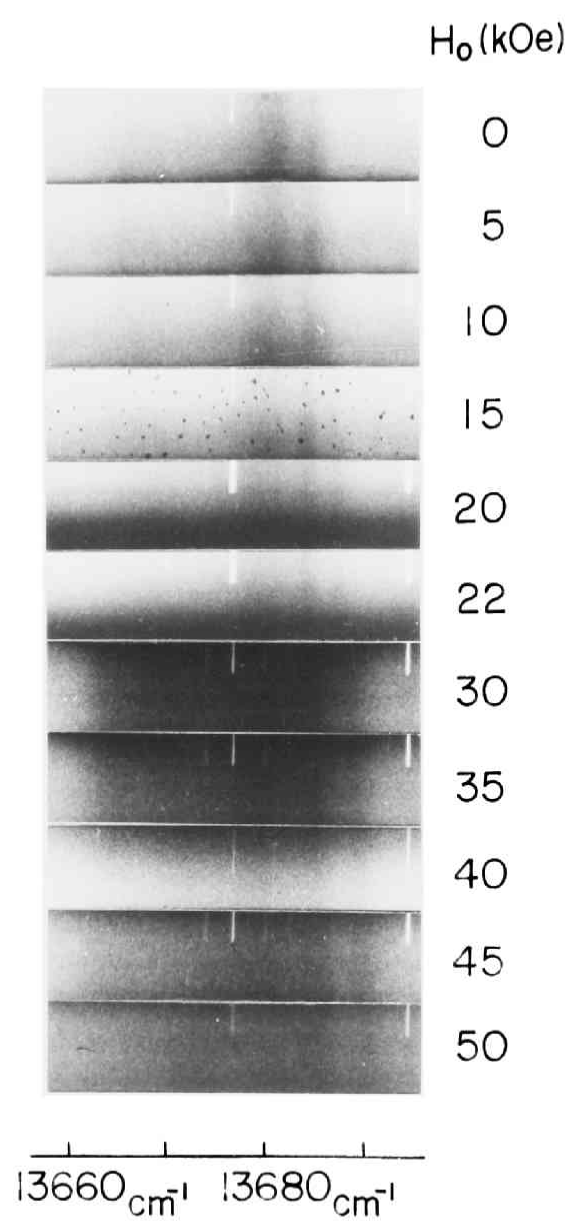


図 2.8

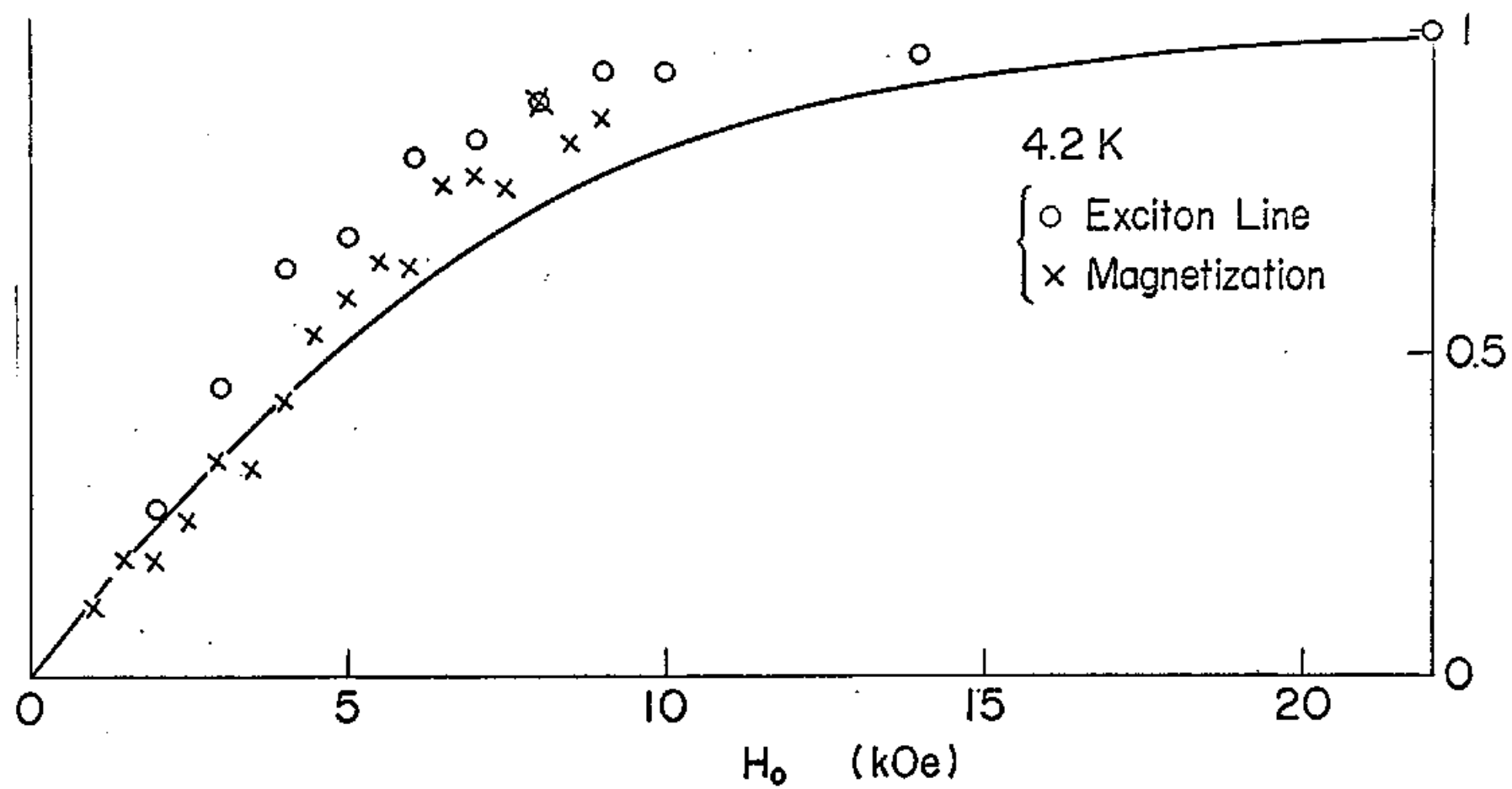


图 2 · 9 (a)

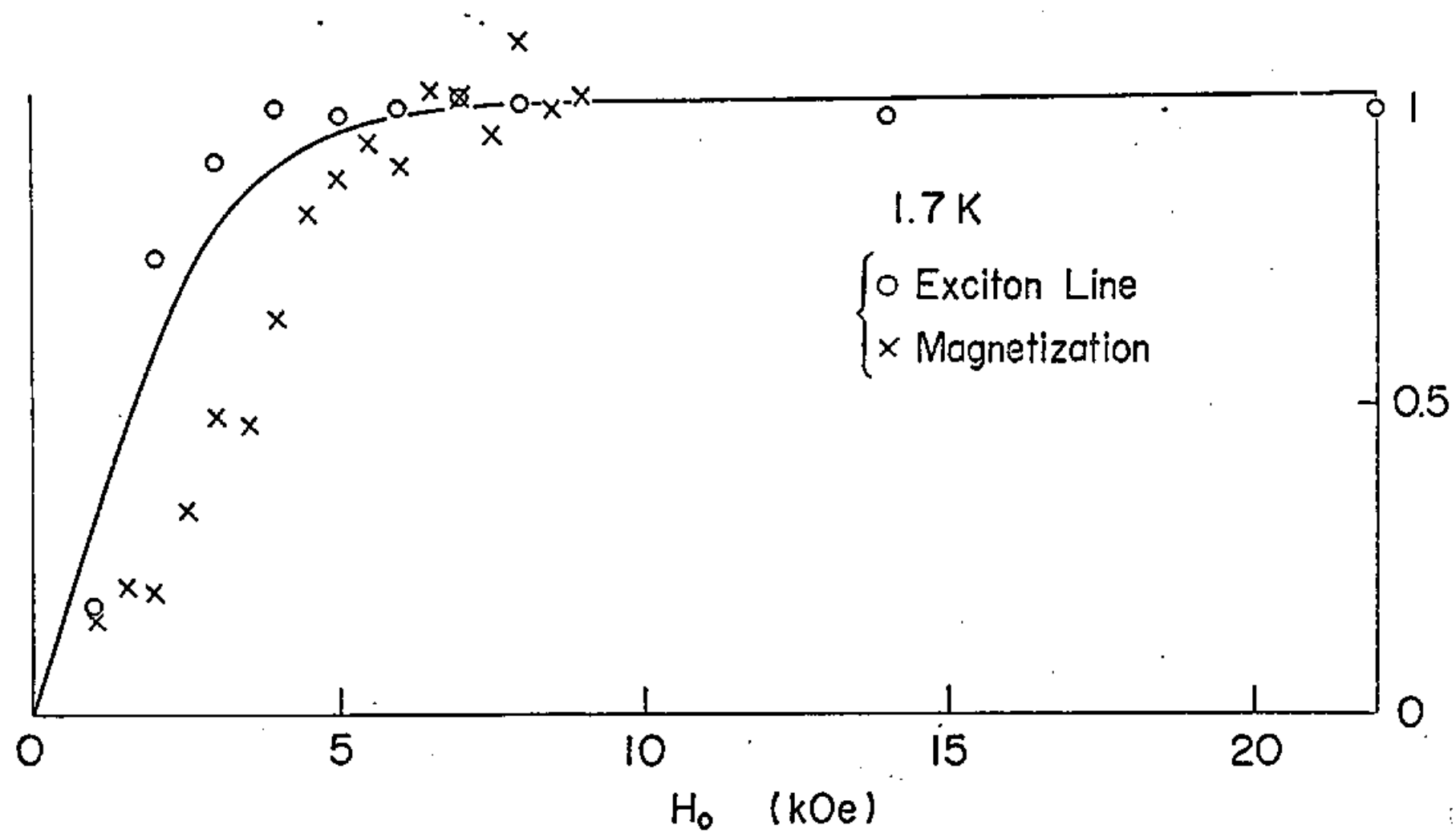


Fig 2.9 (b)

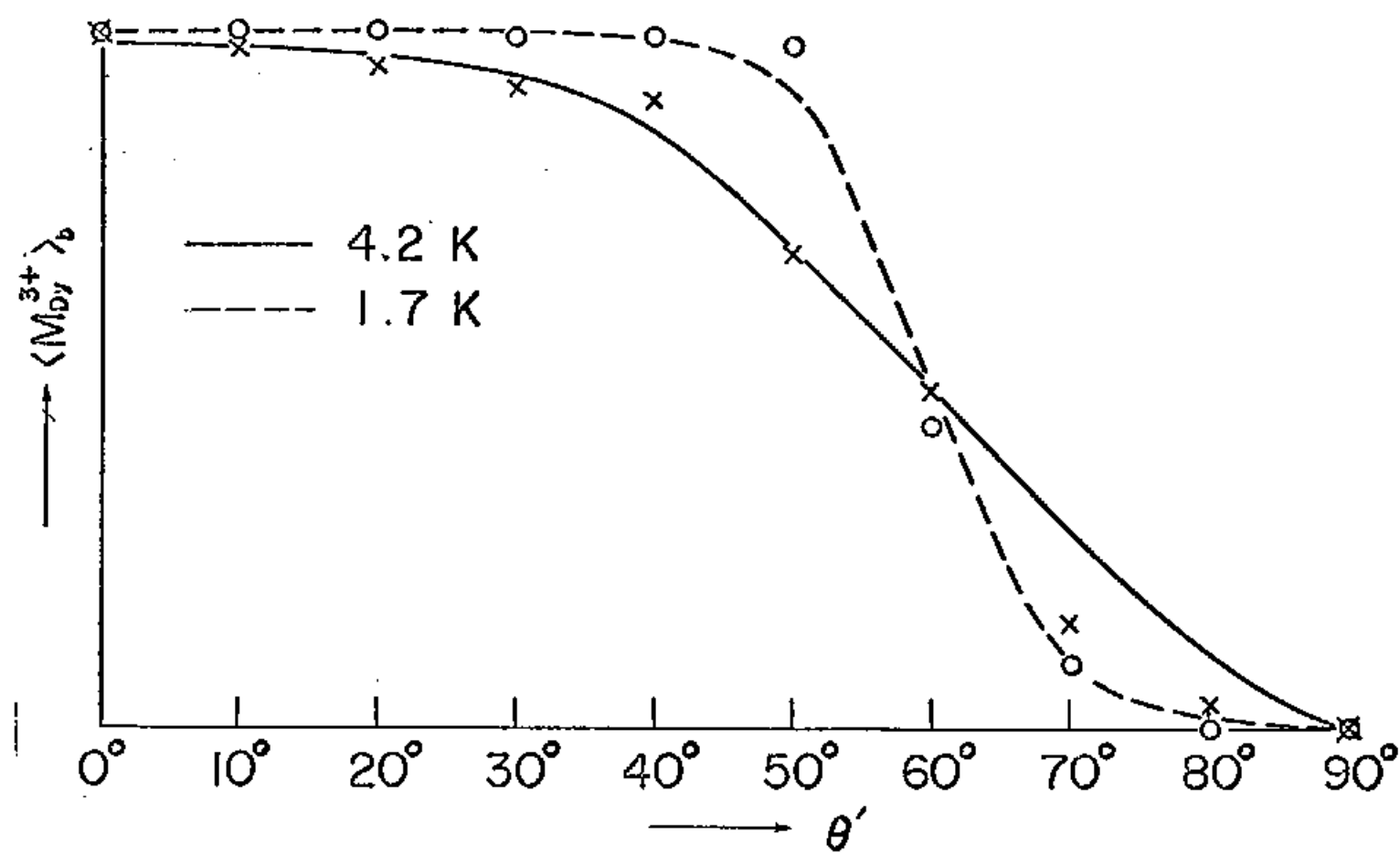


图 2.10



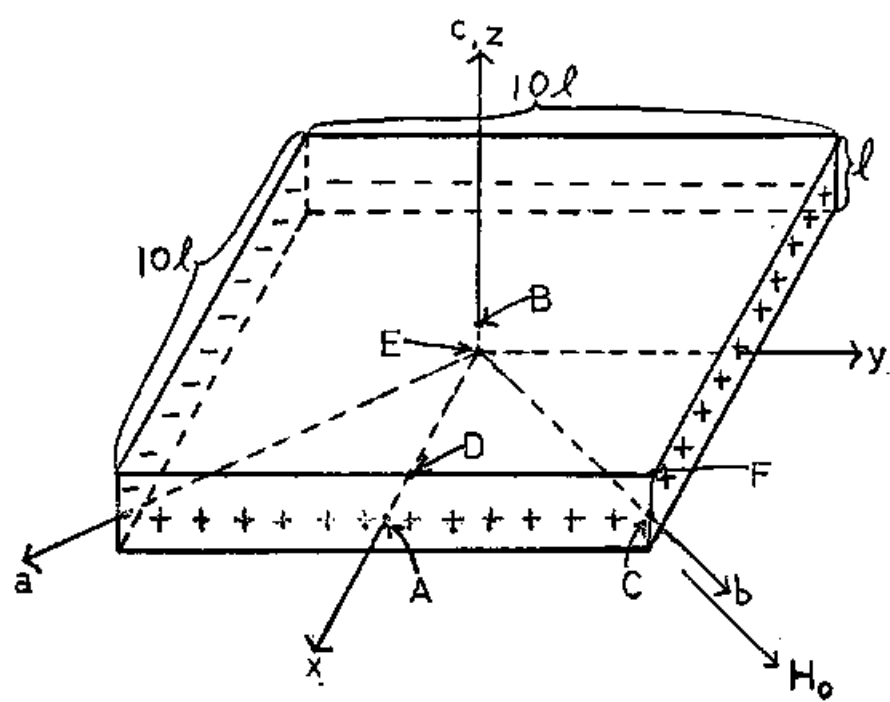


图 2.11